



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE ARSENICO EN JALES Y
SUELOS DE UNA ZONA SEMIARIDA**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA

P R E S E N T A :

TANIA ANGELICA RAMIREZ PALMA



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

MEXICO, D. F.

2003



Jurado asignado:

Presidente **Prof. LENA RUÍZ AZUARA**

Vocal **Prof. MARGARITA EUGENIA GUTIÉRREZ RUÍZ**

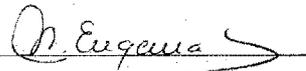
Secretario **Prof. SILVIA ELENA CASTILLO BLUM**

1er. Suplente **Prof. LUIS GERARDO MARTÍNEZ JARDINES**

2º. Suplente **Prof. LUIS ANTONIO ORTÍZ FRADE**

Instituto de Geografía. Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del
Ambiente(LAFQA).

Asesor: M. en C. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruíz



Supervisor técnico: M. en C. Maria del Pilar Fernández Lomelín



Sustentante: Tania Angélica Ramírez Palma



Dedicado a:

Mi padre: Mario por tantos cuentos, por el cariño, la confianza, por enseñarme el valor de la vida y por su apoyo en todos los aspectos

Mi madre: Adolfa por mi infancia tan feliz, por sus cuidados, su ternura, su dulzura, su gran amor, su valentía, su paciencia y por estar siempre conmigo, apoyándome

A mis hermanitas preciosas Jimena, Azu y Chayo por tantas risas, por el cariño, por los abrazos, por las peleas, pero sobre todo por la paciencia que se debe tener para aguantar a una hermana como yo

A mis abuelas por el amor, el consejo, los recuerdos y por sus ejemplares vidas

A toda mi familia, por aprender de ellos lo importante que es la unión

Agradecimientos

A mi comité tutorial:

- M. en C. Margarita Gutiérrez Ruíz, por la dirección de esta tesis, sus consejos y su apoyo.
- Dra. Silvia Elena Castillo Blum por su revisión y sugerencias.
- Dra. Lena Ruíz Azuara por su revisión y apoyo para la corrección de este trabajo.
- M. en C. Pilar Fernández Lomelín por todo el apoyo indispensable brindado para la realización y revisión de este trabajo, por su paciencia, y por su cariño.

A todos los que, de alguna manera intervinieron en la realización de este trabajo.

- A la UNAM, por ser mi segunda casa y proporcionarme lo necesario para mi formación universitaria.
- A LAFQA por permitirme hacer uso de sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo.
- A todo el personal académico y a mis compañeros tesisistas del LAFQA por su apoyo y ayuda: Dra. Silke Cram Heydrich; M. en C. Irene Sommer Cervantes; M. en C. Luis Gerardo Martínez Jardines; M. en C. Hilda Rivas; M. en C. Ma. Estela Carmona; M. en C. Rutilio Ortiz; Elena Guzmán; Norma Guzmán; Eduardo Martínez; Alejandro Zaragoza, Jesabel, Magali y a los que se me escapan de la memoria.
- A QFB Claudia Luz Hernández por su apoyo en el transcurso del desarrollo de esta investigación y sobre todo por su amistad.
- A la Dr. Sobeida Sánchez Nieto, por su comprensión, apoyo y sugerencias para terminar este trabajo.
- A EBC Eva Delia Calderón Garcidueñas por enseñarme con su ejemplo, contagiarme sus ganas de vivir, sus ganas de salir adelante, su fuerza de voluntad, y su fé en lo que cree.
- M. en C. Luis Ortiz Frade por el apoyo y las sugerencias sobre este trabajo.

- A mis amigas de siempre Viridiana G. y Norma G. por apoyarme en todo momento, por caminar junto a mi, por la risa, el llanto y los elefantes crueles, Norma E. y Ethel por la confianza depositada en mi, a Berenice por el cariño; a Kenia y Ninive por recordarme como disfrutar las cosas mas sencillas de la vida, y a todas ellas por darme la mano cuando lo he necesitado, por prestarme sus hombros cuando había que llorar, por escucharme siempre, y por reír conmigo cuando era hora de reír. Gracias.
- A mis primos adorados Angel, Pepe, Urai, Imer, Vianey, Damaris, Gracenia por el apoyo, el aliento y sobre todo por el amor.
- A Jorge Meinguer por contagiarme parte de su locura, por enseñarme a ver y a sentir la realidad, por alentarme a seguir adelante, y por el cariño.
- A mis amigos Chucho, Edgar, Victor, Joel, Erika, Rocio y Agustín por el cariño, las ganas de vivir, la sencillez y su particular forma de no complicarse la vida como yo.
- A la Banda; Valter Armando por la promesa de Valter Armando Junior, Ariel (Rey) por el abrazo, Orlando (Choco) por sus canciones, Alejandro (Pelos) por la serenata y las clases de Tai Chi, Jorge (Rojo) por la confianza, Carlos (Chino) por la amistad, Cristina por el cariño y por contagiarme las ganas de crecer, a Clau por la confianza, Chavelita (por las buenas charlas), a los primos Paranoia Caballerito y Josué por los abrazos, a Javier (Pirrol) por escucharme, Julio(Shagy), Alberto(Mimos), Nacho, Miguel(Ra) Sandra(Cosa), Fernando(Fer), Fernando (Palencia) por acatarrarme tanto y por contagiarme la ternura que emana por su hijo, Ricardo y Tavis (por la confianza, por el cariño, por el apoyo y por siempre compartir el abrazo), a todos ellos y a los que me faltaron por los buenos y malos ratos compartidos, por la camaradería, y sobre todo por el cariño.

Visiones

Se afirma, con cierta frecuencia que la juventud es la fuerza más activa y vital de la sociedad, la menos conservadora en el pensamiento y la más ansiosa en aprender, y es verdad; sin embargo veo con tristeza que poco a poco se pierde el amor a lo que se tendría que aprender con ilusión, cuando se entra a la universidad las ilusiones que se tienen como estudiante pronto chocan con la realidad y este es el momento en que se comienza a aprender por obligación. El objetivo de formar en las universidades profesionistas con conciencia en todos los ámbitos se vuelve una contradicción.

Se aprende que para "ser alguien en la vida" se tiene que, en la mayoría de los casos lucrar con la profesión, pretendiendo que los estudiantes olviden el objetivo de sus estudios, se olvida que además del beneficio personal, deben estar orientados a proporcionar un beneficio a la comunidad que los costeo. En la actualidad ocurre lo contrario la educación esta orientada a proporcionar mano de obra a las grandes empresas que ayudarán al sistema a exprimir a los trabajadores quitándoles, si se pudiera el alma, con el fin de mantener vigente el estado actual de las cosas. Es evidente que hay una contradicción cuando por todos los medios de difusión se parlotea sobre una educación, popular, científica y al alcance de todo el pueblo, cuando vagando por los campos y desfilando por la calle hay un enorme ejercito de analfabetas dedicándose a actividades como pillaje y prostitución, pidiendo limosna, etc.

El origen de que los estudiantes al salir de la universidad se dediquen al servilismo de una gran empresa sin siquiera percibirlo se debe principalmente a que desde pequeños, mediante la enajenación educativa se nos encauza a una mentalidad pareja, uniforme, prefabricando profesionistas y técnicos con falsos valores basados en el enriquecimiento desmedido, deformando la mentalidad y resquebrajando la dignidad en vez de alimentar las actitudes creativas del niño.

En mi percepción actual del mundo, es necesario mencionar que mi generación se ha perdido en su mayoría en falsos valores. Se han perdido la fe y las ganas de lograr algo grande y no hablo precisamente de lo material, hay que dar a cada cosa su "valor verdadero"; nos domina la individualidad. Sin embargo y es importante mencionarlo; hay también estudiantes que conservan su carácter emotivo, sentimental, que tienen fe en la humanidad, que tienen ideales, que creen en algo pues, alguien decía que para vivir tenemos que aferrarnos a algo, algunos se aferran a alguien, otros a algo y los que no tienen a que aferrarse se aferran al mismo aire.

Seres humanos que a pesar de estar embebidos en esta nuestra realidad preservan sus ideales, tienen ganas de seguir aprendiendo, que conservan su sentimentalismo, y que al ver la mirada de los niños renace su fe. Que creen que lo que la raíz de toda esta problemática radica en que a todos nos falta demasiado amor, amor verdadero.

También sería importante recordar el papel que juegan en este proceso de aprendizaje nuestros maestros; recordar como repercute cada exposición en sus estudiantes, en la actitud que generará en cada uno de ellos, en la acción que producirá. Su responsabilidad es enorme: formar el pensamiento a la par del conocimiento; ser conciente de que gran parte de la miseria o nobleza del espíritu del joven y del niño y por lo tanto de actitudes y acciones se aprenden en las aulas. Recordarles ¿el porque de su decisión de ser maestros?, que mejor que conocer la estructuración de las palabras y la relación que tienen estas en la formación en ideas y por ello valorar las que llevan un poco de hipocresía de las que son verdad, al decirlas concientemente. Mi padre dice que en la ignorancia siempre se toman las peores decisiones y comparto dicha idea. Creo que si uno decide ser maestro debe ser por vocación, y traicionar esa vocación sería la negación de si mismo, y de la realización como humanos. Es necesario entonces mencionar que nuestros maestros tendrían que ser la realidad educativa de nuestro país. Tal vez tomar un tiempo de reflexión al respecto ayudaría.

Nuestra generación debería ser pues, una generación viva, una generación que tome su lugar en este mundo, una generación que a pesar de las contradicciones, y de llevar el sufrimiento a flor de piel, tenga las ganas de luchar para lograr una transformación, crea en otra realidad realizada, en un futuro mejor para los próximos habitantes. Que se de el lujo de soñar, que aprenda a aprender y a sacrificarse si es necesario. Cuesta trabajo en un mundo caótico afianzar cada vez mas lo que uno es para si mismo. Hay que luchar pues para evitar extraviar nuestros sueños.

Elegía

Desde niño aprendí que todas las cosas del mundo
tienen un fin y una causa y un sitio inalterables.
Así lo creyeron mis padres y me lo enseñaron
y mis abuelos lo creyeron, y yo lo creí.
Nada ha sido modificado desde entonces :
la soledad existe para que hombres y mujeres
sientan el deseo de estar acompañados
y nazca, así el amor, naturalmente.

Y las tardes fueron hechas para que los recuerdos
se agudicen, y dejen la suave melancolía
del pasado. Porque sólo esto, y no otra cosa,
es, a veces, la felicidad.

Y el poder existe para enseñar a los vencidos
que la mansedumbre es una hermosa virtud
y la humildad y el conformismo tímbrs de grandeza.

Y las hojas de los árboles, volando
amarillentas, caen de los árboles en otoño,
sólo para recordarnos la muerte de un año más.
Y la primavera, y la lluvia y el viento
y el deseo de hacer algo grande y maravilloso
y las mariposas y el mar y la miseria
y el ritmo de la sangre y la rebeldía,
todo está hablándonos de un orden perfecto.
Nadie osará romperlo. Nadie lanzará la piedra
que altere la tranquila superficie de la vida.

Porque más sabios que nosotros fueron nuestros padres.
Que miraron, con la misma perfecta parsimonia,
sus recuerdos felices y la triste desnudez
de los niños ajenos, en las calles:
o el vuelo repentino de las hojas
y el agrietado seno de una madre. Y seco.

Que nadie alce la voz. Que nadie lllore,
que nadie intente conmover a nadie:
escriban los poetas sus cantos de amor,
porque consuelen a quienes no ha sido entregada
una sola palabra de ternura que callar;
den a luz las mujeres, por que -tal vez- de sus hijos
nacerán, algún día, la justicia y el consuelo;
que los hombres melancólicos permanezcan
con las manos dulcemente cruzadas sobre el pecho:
que los mansos inclinen la cabeza.
Y que todos aborrezcan el pan de cada día,
porque al sudor ya le han mezclado sangre y amargura.

Que todo siga igual, que cada cosa se conserve
en el sitio que le ha marcado la costumbre:
no cometamos el error de ser sentimentales,
porque ningún hombre es lo bastante fuerte
para alterar, él solo, los designios.

Pero que por lo menos alguien diga
que no ha muerto del todo la esperanza....

Y yo voy a decirlo. Y que somos una raza noble,
generosa, grande para el dolor y el infortunio.
Y también que cuando tengamos en las manos
el verdadero amor y el odio verdadero.
Nadie nos detendrá. Nada ni nadie.

Yo que solo tengo palabras y un poco de poesía
que poner en ellas; yo, que no se quien soy,
de donde he venido; que no quiero el lugar
que sin duda alguna se me tiene asignado,
yo nada más quisiera convertirme,
a cambio de lo que no puedo dar ahora,
en tierra, en pueblo, en aire de las bocas
que un día reclamarán justicia; en el nervio
de las manos que un día tomarán justicia,
en el corazón de los hombres que algún día
van a buscar y conseguir justicia,
cuando llegue el momento.

Yo voy a estar ahí. Yo podré verlo.

Miguel Guardia

TABLA DE CONTENIDO

<i>Tabla de contenido</i>	10
<i>Tabla de Figuras</i>	12
<i>Tablas de datos</i>	14
<i>Listado de abreviaturas</i>	17
<i>I. Resumen</i>	18
<i>II. Introducción</i>	21
<i>III. Justificación</i>	23
<i>Objetivo:</i>	23
<i>Metas:</i>	23
1. Marco teórico	24
1.1 Generalidades del arsénico.....	24
1.2 El arsénico en el ambiente.....	27
1.2.1 Niveles naturales de As.....	27
1.2.2 Fuentes de contaminación.....	28
1.3 Métodos de extracción de EPT en matrices ambientales sólidas.....	41
Extracción secuencial.....	41
1.4 Toxicidad del arsénico.....	45
1.5 Límites ocupacionales y ambientales del arsénico.....	49
1.6 El arsénico y la minería.....	50
2.0 Desarrollo experimental	53
2.1 Descripción del área de estudio.....	53
2.2 Selección de muestras.....	57
2.2.1 Información preliminar.....	57

2.2.3 Criterios de selección de muestras	58
2.3 Métodos analíticos	60
2.3.1 Preparación de las muestras	60
2.3.2 Parámetros generales.....	60
2.3.3 Método de extracción secuencial	61
3. Resultados	63
3.1 Método de fraccionamiento.....	63
3.2 Resultados del fraccionamiento	69
3.2.1 As en jales	69
3.2.2 Metales en jales	76
3.2.3 As en suelos	96
3.2.4 Metales en suelos	101
4. Conclusiones	111
Bibliografía.....	115
Apéndice	120

TABLA DE FIGURAS

Figura 1.1 Arsenopirita	25
Figura 1.2 Formas químicas del arsénico y su transformación en suelos	31
Figura 1.3 Diagrama Eh-pH para el sistema As-O-H.....	32
Figura 1.4 Diagrama de distribución: a) ácido arsénico; b) ácido arsenioso.....	33
Figura 1.5 Ciclo simplificado de transferencia de arsénico.....	37
Figura 2.1 Localización del área de estudio	53
Figura 2.2 Localización de los puntos de muestreo en la Presa de Jales y suelos aledaños.	59
Figura 2.3. Diagrama de extracción secuencial.....	62
Figura 3.1 Comparación de los valores de As con su respectiva barra de error en: (a) la suma de fracciones obtenida en este estudio, b) la suma de fracciones obtenidas por Shiowatana et al. (2001) extracción lote, c) suma de fracciones obtenidas en la extracción por flujo, Shiowatana et al. (2001) d) As total suelo certificado de Montana 2710 y 2711	64
Figura 3.2 Comparación de los valores de As a) fracciones obtenidas en este estudio, b) fraccionamiento obtenido por Shiowatana et al. 2001 por lote, c) fraccionamiento obtenido por Shiowatana et al. 2001 por flujo.....	66
Figura 3.3 Comparación de los valores de As obtenidas en el fraccionamiento del Suelo Montana 2711 en este estudio (a), y por Shiowatana et al. 2001 por lote (b) y flujo (c)	67
Figura 3.4 Porcentajes de As en las fracciones recuperadas en la costra de los jales nuevos y en la costra de los jales viejos	75
Figura 3.5 Comparación de las concentraciones de Fe recuperadas en las fracciones en jales80	
Figura 3.6 Concentración de Al (mg/Kg) en jales(fracción HCl, HNO ₃ y totales).....	82
Figura 3.7 Comparación de Al y Fe en jales.....	84
Figura 3.8 Concentración de Cd en las diferentes fracciones obtenidas en los jales	86
Figura 3.9 Comportamiento de Pb en jales	87
Figura 3.10 Comportamiento de Zn en jales.....	92
Figura 3.11 Comportamiento de Mn en jales.....	94
Figura 3.12 Porcentaje de Mn en las fracciones obtenidas en jales (costra y capa subyacente y en suelos (250 m y 500 m) de distancia a la presa de jales	95

Figura 3.13 Porcentaje de As en las fracciones obtenidas en jales (costra y capa subyacente y en suelos (250 m y 500 m) de distancia a la presa de jales	97
Figura 3.14 Comportamiento de As en suelos.....	99
Figura 3.15 Comportamiento de Al en suelos.....	103
Figura 3.16 Comportamiento de Cd en suelos	104
Figura 3.17 Comportamiento de Pb en suelos	106
Figura 3.18 Comparación del comportamiento de Zn en suelos con respecto a jales.....	108
Figura 3.19 Comparación del comportamiento de Mn en suelos vs jales.....	110

TABLAS DE DATOS

Tabla 1.1 Esquemas de extracción secuencial para arsénico	43
Tabla 1.2 Dosis letal media del As en ratas (LD_{50})	46
Tabla 1.3 Límites ocupacionales y ambientales del arsénico (Galváo y Corey 1987)	49
Tabla 2.1 Descripción de muestras	58
Tabla 3.1 Comparación de las concentraciones promedio As_{total} (mg/Kg) del suelo de referencia Montana 2710 en las diferentes extracciones	65
Tabla 3.2 Comparación de las concentraciones promedio As_{total} (mg/Kg) en el suelo de referencia Montana 2711 en las diferentes extracciones	67
Tabla 3.3. Arsénico en las fracciones obtenidas en jales (mg/Kg)	69
Tabla 3.4 Arsénico soluble en jales (1:30, sólido:agua, 16 horas)	70
Tabla 3.5. Arsénico en las fracciones obtenidas en jales (%)	71
Tabla 3.6. Resultados de las pruebas de "t" en promedios del fraccionamiento de As (mg/kg), en la costra y capa subyacente de los jales nuevos y viejos	73
Tabla 3.7. Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio de As (mg/Kg) en las diferentes fracciones obtenidas de las costras y capas subyacentes de los jales nuevos contra jales viejos	74
Tabla 3.8 Hierro en las fracciones obtenidas en jales (mg/Kg)	77
Tabla 3.9 Resultados de las pruebas de "t" en promedios del fraccionamiento de Fe (mg/Kg), en la costra y capa subyacente de los jales nuevos y viejos	77
Tabla 3.10. Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio de Fe (mg/Kg) en las diferentes fracciones obtenidas de las costras y capas subyacentes de los jales nuevos contra jales viejos	79
Tabla 3.11 Tendencias en las diferencias encontradas de As y Fe en jales viejos respecto a jales nuevos	79
Tabla 3.12 Aluminio en las fracciones obtenidas en jales (mg/Kg)	81
Tabla 3.13 Valores promedio de pH y conductividad eléctrica (Ce) (mS/cm.) en las soluciones extractantes de los jales	82

Tabla 3.14 Resultados de las pruebas de "t" en promedios del fraccionamiento de Al (mg/Kg), en la costra y capa subyacente de los jales nuevos y viejos	83
Tabla 3.15 . Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio de Al (mg/Kg) en las diferentes fracciones obtenidas de las costras y capas subyacentes de los jales nuevos contra jales viejos.....	83
Tabla 3.16 Cadmio en las fracciones obtenidas en jales (mg/Kg)	85
Tabla 3.17 Plomo en las fracciones obtenidas en jales (mg/Kg)	87
Tabla 3.18 Resultados de las pruebas de "t" en promedios del fraccionamiento de Pb (mg/Kg), en la costra y capa subyacente de los jales nuevos y viejos	89
Tabla 3.19 Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio de Pb (mg/Kg) en las diferentes fracciones obtenidas de las costras y capas subyacentes de los jales nuevos contra jales viejos.....	89
Tabla 3.20 Zinc en las fracciones obtenidas en jales (mg/Kg).....	90
Tabla 3.21 Resultados de las pruebas de "t" en promedios del fraccionamiento de Zn (mg/Kg), en la costra y capa subyacente de los jales nuevos y viejos	91
Tabla 3.22 Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio de Zn (mg/Kg) en las diferentes fracciones obtenidas de las costras y capas subyacentes de los jales nuevos contra jales viejos.....	91
Tabla 3.23 Manganeso en las fracciones obtenidas en jales (mg/Kg).....	93
Tabla 3.24 Resultados de las pruebas de "t" en promedios del fraccionamiento de Mn (mg/Kg), en la costra y capa subyacente de los jales nuevos y viejos	93
Tabla 3.25 Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio de Mn (mg/Kg) en las diferentes fracciones obtenidas de las costras y capas subyacentes de los jales nuevos contra jales viejos.....	94
Tabla 3.26 Porcentajes de As_{total} en suelos.....	96
Tabla 3.27 Concentraciones promedio As_{total} (mg/Kg) en suelos.....	98
Tabla 3.28 Resultados de las pruebas de "t" en valores promedios del fraccionamiento de As (mg/Kg) de suelos 771 vs 772	99

Tabla 3.29 Valores promedio de pH en las fracciones obtenidas en los suelos del estudio y los estándares	100
Tabla 3.30 Concentraciones de Fe _{total} en suelos (mg/Kg)	101
Tabla 3.31 Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio del fraccionamiento de Fe (mg/Kg) de suelos 771 vs 772	102
Tabla 3.32 Concentraciones de Al _{total} (mg/Kg) en suelos	102
Tabla 3.33 Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio del fraccionamiento de Al (mg/Kg) de suelos 771 vs 772	103
Tabla 3.34 Concentraciones promedio Cadmio _{total} (mg/Kg) en suelos	104
Tabla 3.35 Concentraciones promedio Plomo _{total} (mg/Kg) en suelos	105
Tabla 3.36 Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio del fraccionamiento de Pb (mg/Kg) del suelo 771 vs 772	105
Tabla 3.37 Concentraciones de Zinc _{total} (mg/Kg) en suelos	106
Tabla 3.39 Concentraciones promedio Manganeseo _{total} (mg/Kg) en suelos	109
Tabla 3.40 Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio del fraccionamiento de Mn (mg/Kg) de suelos 771 vs 772	109
Tabla 3.41 Parámetros para la determinación de EPT	123
Tabla 3.42 Parámetros instrumentales para la determinación de arsénico	125

LISTADO DE ABREVIATURAS

ADP	Adenosín difosfato
AsB	Arsenobetaina
AsC	Arsenocolina
ATP	Adenosín trifosfato
AA-GH	Espectrofotometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros
AAS	Espectrometría de absorción atómica
DMMA	Acido dimetilarsónico
EAA	Espectrofotómetro de absorción atómica
EPA	Agencia de Protección ambiental
EPT	elementos potencialmente tóxicos
FAAS	Espectrometría de absorción atómica-flama
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación
LAFQA	Laboratorio de análisis físicos y químicos del ambiente
LC	Límite de cuantificación. Concentración mínima del analito.
LD	Límite de detección. Concentración mínima de analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión.
MAC	Concentración máxima permisible (maximum admissible concentration)
MMAA	Acido monometilarsónico
mnsm	Metros sobre el nivel del mar
NIST	National Institute of Standards and Technology, United States of América
OMS	Organización Mundial de la Salud
PEA	Población económicamente activa
SEDESOL	Secretaría de Desarrollo social
TWA	Valor promediado (time weighted average)
TLV	Valor umbral límite (threshold limit value)
λ	Longitud de onda

I. RESUMEN

La concentración total de los elementos potencialmente tóxicos (EPT), entre estos Arsénico (As), no aporta información sobre el comportamiento, ni sobre el grado de solubilidad de sus compuestos, por lo que no permite evaluar su disponibilidad y, en consecuencia, el riesgo que representan para la biota. Para estimar la disponibilidad potencial es necesario estudiar la fase soluble, las especies presentes, los compuestos de As precipitados y en el complejo de adsorción, así como los parámetros químicos y físicos que influyen en el comportamiento del As en el suelo. El objetivo de este estudio es evaluar la disponibilidad de As y otros metales contenidos en los desechos mineros depositados en una presa de jales mediante el uso de un esquema de extracción secuencial.

Se analizaron 6 muestras provenientes de una zona minera del estado de Zacatecas; 2 jales "nuevos" húmedos (profundidad 0-1.5 cm y 1.5-15 cm), 2 jales "viejos" secos (profundidad 0-1.5 cm y 1.5-15 cm) y 2 suelos (profundidad 1.5-11.5 cm) colectadas a 250 y 500 m respectivamente, al oeste de la Presa de Jales, adicionalmente se analizaron suelos de Montana 2710 y 2711 (NIST) material de referencia certificado para el control de calidad y para comparar los valores referidos por Shiwatana *et al.* 2001.

Se utilizó un esquema de extracción secuencial modificado del trabajo de McLaren *et al.* (1998) propuesto por Shiwatana *et al.* (2002) y se seleccionó por haberse desarrollado específicamente para el fraccionamiento de As.

Los extractantes utilizados son:

Paso 1: Agua ultrapura (As soluble); paso 2: 0.5 M NaHCO₃ (As adsorbido); paso 3: 0.1 M NaOH (As asociado a Fe y Al); paso 4: 1 M HCl (As unido a

Carbonatos); paso 5: HNO₃ concentrado (As residual).

Se cuantifico el contenido de As así como las concentraciones de: plomo (Pb), aluminio (Al), manganeso (Mn), zinc (Zn) y cadmio (Cd) en los extractos, así como el contenido total. Adicionalmente se determinó el pH y la conductividad eléctrica (CE). Los resultados de este estudio conforman el primer caso de fraccionamiento de As en jales y suelos de México.

Los valores recuperados en las diferentes fracciones de los Suelos de Montana en este estudio presentan las mismas tendencias que los reportados por Shiwatana *et al.* (2002).

Los resultados de este fraccionamiento señalan que los jales nuevos y viejos liberan As en todas las fracciones y no únicamente en la residual, como podría esperarse en el caso de que solamente hubiera arsenopirita, lo cual indica procesos de oxidación, previos a la depositación en la presa de jales. Esto se explica al con una disminución en la fracción residual (HNO₃) de los jales viejos con respecto a los nuevos y con un aumento en la fracción asociada a óxidos de hierro y aluminio (NaOH).

El As se encontró en pequeñas concentraciones en las fracciones más disponibles (soluble y adsorbida) las cuales son móviles. No se descarta la posibilidad de que el As soluble (H₂O) de las fracciones y del adsorbido (NaHCO₃) pueden contener coloides que atraviesan el filtro de 0.45 µm.

La concentración de As disminuye conforme nos alejamos de la presa de jales lo que confirma el transporte eólico de las partículas de jales, esto presenta un indicador de que está ocurriendo un proceso de insolubilización; posiblemente la formación de minerales secundarios.

Los resultados de un método de fraccionamiento conforman un apoyo para proponer las posibles especies presentes, medir su disponibilidad relativa en el ambiente e inferir valores de biodisponibilidad.

Para los estudios de riesgo por contaminación de suelos es importante considerar las especies formadas por los EPT y la concentración del contaminante en la fase acuosa y no basarse únicamente en el valor total del elemento.

II. INTRODUCCIÓN

En México, la minería es una actividad económica de importancia, especialmente a nivel regional, cuyo objetivo es extraer y concentrar minerales con valor comercial de los yacimientos. Durante el proceso de beneficio, se acumulan los sólidos sin valor comercial que se desechan en forma de lodos, denominados jales, que contienen elementos potencialmente tóxicos, como el arsénico (As), que estaban presentes originalmente en el mineral. Uno de los problemas más importantes a los que se enfrenta la industria minera es el manejo adecuado de dichos residuos.

La composición química de los jales depende de los minerales que forman el yacimiento y de los reactivos que se emplean durante la concentración; así como de algunas características propias del proceso. El As proveniente de los procesos mineros se asocia con compuestos sulfurados (Boyle y Jonasson, 1973); gran parte, se presenta como arsenopirita.

Anteriormente, la mayoría de los jales generados se depositaban en los alrededores de las minas y en los lechos de los ríos; hoy en día, se almacenan generalmente en presas de sedimentación (presas de jales); aún así, siguen expuestos a cambios ocasionados por factores ambientales, como viento o lluvia. Las partículas de jales son susceptibles de ser dispersadas y depositadas sobre los suelos aledaños a la presa y pueden presentar cambios químicos al interactuar con los mismos.

En los suelos de zonas mineras, la retención y liberación de arsénico depende de las propiedades físicas y químicas de los mismos, como el contenido de arcillas, % de humedad, cantidad de óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio que estos contienen (Fergusson y Gavis, 1972; Robertson, 1989; Wagen y Jones, 1984;

Johnson y Thornton, 1987). Dichas propiedades hacen que el mecanismo de retención de As, por adsorción o coprecipitación sea específico para cada suelo por lo que la disponibilidad del As es muy variable

Por lo anterior, la cuantificación de As total no aporta información sobre el comportamiento, ni el grado de solubilidad de sus compuestos, por lo que no permite evaluar su disponibilidad y, en consecuencia, el riesgo que representa para la biota.

Para estimar la disponibilidad potencial es necesario estudiar la fase soluble, las especies presentes, los compuestos de As precipitados y en el complejo de adsorción, así como los parámetros químicos y físicos que influyen en el comportamiento del As en el suelo. A este respecto, se ha utilizado la técnica de extracción secuencial, que se basa en el uso de una sucesión de reactivos para liberar a los elementos con diferente afinidad a la matriz, buscando disolver una fase en particular. Esta técnica, si bien presenta limitaciones, proporciona importante información de la asociación de elementos en cada fase sólida.

En el caso del As, son relativamente pocos los reportes de fraccionamiento y se ha cuestionado el uso de esquemas de extracción secuencial, ya que es un elemento no metálico y la mayoría han sido diseñados para metales de transición (Gruebel *et al.*, 1988). Sin embargo, se han propuesto el uso de esquemas de extracción secuencial basados en el fósforo para suelos; por su similitud con la química de As.

III. JUSTIFICACIÓN

Debido a que la presa de jales es una fuente de contaminación por As y otros elementos, y a que la cuantificación de las concentraciones totales no da información sobre la disponibilidad potencial de los mismos, es necesario realizar estudios que proporcionen una base para evaluar el grado de afectación en el área de influencia.

OBJETIVO:

Evaluar la disponibilidad de As y otros elementos contenidos en los desechos mineros depositados en una presa de jales y en suelos aledaños mediante el uso de un esquema de extracción secuencial.

MÉTAS:

- Determinación de la concentración total de As y de otros elementos (Pb, Cd, Zn, Mn, Al, Fe) presentes en jales y suelos provenientes de una zona minera
- Determinación de As y de otros elementos (Pb, Cd, Zn, Mn, Al, Fe) en las fracciones: soluble, adsorbida, unida a óxidos de Fe y Al, unida a carbonatos y residual.
- Determinación de otros parámetros (pH y conductividad eléctrica).
- Análisis estadístico para comparar si se presentan diferencias significativas en las concentraciones de los elementos:
 - en jales con diferente tiempo de depositación, a dos profundidades,
 - en suelos a diferente distancia de la presa de jales.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Generalidades del arsénico

El arsénico (As) es un elemento no metálico representativo que pertenece a la familia V de la Tabla Periódica (actualmente 15), cuyo número atómico es 33 y su estructura atómica $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$. El As presenta los estados de oxidación, -3, 0, +3 y +5. En un ambiente reductor se encuentra como -3, 0 y +3, mientras que en ambientes oxidantes forma compuestos en los que su estado de oxidación es +5 (Onken y Hossner, 1996).

El arsénico es un sólido quebradizo, cristalino, de color gris acero. Sublima fácilmente formando vapores amarillos tóxicos de olor aliáceo. Sólo puede fundirse a presión; a 36 atmósferas funde a 814.5°C. La densidad del vapor a 644°C corresponde a la fórmula As_4 ; mientras que a 1700°C se forma As_2 . Análogamente al fósforo, el arsénico existe en tres formas alotrópicas: gris cristalina, amarilla cristalina y negra amorfa (sustancia químicamente no definida). El alótropo amarillo es As_4 y se solubiliza en sulfuro de carbono, mientras que la variedad gris, que se parece estructuralmente al fósforo violeta, es estable en las condiciones ordinarias y no se disuelve en sulfuro de carbono.

El arsénico es relativamente inerte a temperatura ambiente, pero cuando se calienta al aire arde con llama azulada produciendo trióxido de arsénico. No desplaza al hidrógeno de los ácidos, pero con el ácido nítrico y otros oxidantes energéticos forma ácido arsénico. También reacciona con los halógenos, azufre y otros metales.

El Arsénico (As) es un elemento que ocupa el vigésimo lugar por su abundancia en la corteza terrestre. El arsénico se encuentra libre en la Naturaleza y también combinado en diversos minerales como arsenopirita (FeAsS), que es el más

común y el más ampliamente distribuido, realgar (As_4S_4) de color rojo, oropimenta As_2S_3 de color amarillo, cobaltina (CoAsS), enargita (Cu_8AsS_4), y arsenolita (As_2O_3). En México el mineral más común es la arsenopirita, pero se han identificado otros en menor cantidad como son la tenantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), geocronita ($\text{Pb}_{14}(\text{SbAs})_6\text{S}_{23}$), boulangerita ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$) y lollingita (FeAs_2) (Armienta *et al.*, 2000).

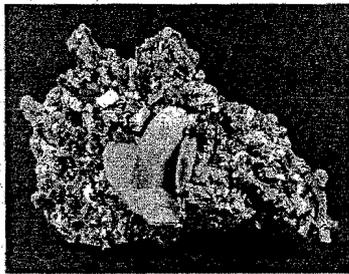


Figura 1.1 Arsenopirita.

Pequeñas cantidades de arsénico pueden encontrarse en forma combinada con hierro, níquel, y con sulfuros, y puede estar presente en rocas, suelos, agua, aire y seres vivos (Bhumbla y Keefer, 1994).

Las aplicaciones modernas del arsénico son todavía muy variadas, aunque cada vez se restringe más su uso. La mayor parte de la producción de este elemento se dedica a la fabricación de insecticidas, herbicidas y fungicidas, y a la preservación de la madera. Las aplicaciones de As en suelos agrícolas incluyen el uso de arsenato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$) y se informó el uso de arsenato de plomo ($\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$) en insecticidas de 1800s a 1960s (Woolson *et al.*, 1971). Frecuentemente el ácido arsénico (H_3AsO_4), arsenato de sodio (Na_3AsO_4), arsenito de sodio (NaAsO_2), y ácido dimetilarsénico ($(\text{CH}_3\text{AsO}_2\text{H})$) son utilizados como desfoliantes (Onken y Hossner, 1996).

También se utiliza como aditivo en alimentos de animales y para bañar al ganado, con el fin de controlar los parásitos e insectos. La industria lo consume para fabricar aleaciones especiales, como por ejemplo, arseniuros de galio o indio que presentan propiedades semiconductoras, o para vidrios utilizados en aplicaciones de infrarrojo.

1.2 El arsénico en el ambiente

1.2.1 Niveles naturales de As

La concentración promedio del As en la corteza terrestre es de 2 a 5 mg/Kg (Galvão y Corey, 1987; Tamaki y Frankenberger, 1992). Las rocas ígneas y sedimentarias contienen concentraciones muy variables de As; por ejemplo, se ha informado que en lutitas de origen marino los niveles de As varían de 3 a 490 mg/Kg (Welch *et al.*, 1988).

Las concentraciones de As reportadas para aguas no contaminadas generalmente son menores a 10 µg/L, pero pueden ser mayores en acuíferos cercanos a depósitos minerales naturales ricos en As o en zonas volcánicas (US Dep. Health & Human Services, 1998).

En los suelos, la concentración natural de As depende de la roca madre que lo originó. El contenido en el suelo puede ser muy parecido a la roca subyacente si el material no ha sido mezclado o redistribuido por procesos pedogenéticos, viento, agua o glaciación o por actividades humanas (Bhumbla y Keefer, 1994). El contenido natural de arsénico en los suelos es de 5 mg/Kg (Vinogradov, 1959; Backer y Chesnin, 1975) o 6 mg/Kg (Bowen, 1979); de acuerdo a Lindsay (1979) los niveles de fondo para suelos no contaminados son de 1-40 mg/Kg; sin embargo Woolson (1983) informa valores de 0.4 a 100 mg/Kg y Davis y Rosalen (1996) de 0.1 a 97 mg/Kg con un valor medio de 7.2 mg/Kg. En México se han encontrado niveles de fondo para suelos no contaminados que varían de 5 a 64 mg/Kg (LAFQA, 2001).

1.2.2 Fuentes de contaminación

La concentración de As liberado al ambiente se ha incrementado alrededor de tres veces debido a las actividades humanas (Fergusson y Gavis, 1975), incluyendo el beneficio de minerales, producción de metales, quema de combustibles fósiles; etc. Las actividades industriales mencionadas, especialmente las relacionadas a los sectores energético y minero están cambiando las condiciones, y patrones de disponibilidad del As; sin embargo, hay fenómenos de origen natural, como la erosión de depósitos minerales y rocas que contienen As, la actividad biológica, el vulcanismo y el hidrotermalismo, que también aportan cantidades importantes de As al ambiente (Woolson, 1983; US Dep. Health & Human Services, 1998).

Se ha informado que el 54% del As en los suelos es producto de actividades antropogénicas (Yan-Chu, 1994); como es el caso de las altas concentraciones encontradas en suelos de los alrededores de sitios mineros o de fundidoras. En suelos de uso agrícola en donde se utilizan compuestos de As como plaguicida, se han reportado niveles de hasta 200 mg/Kg de As, a pesar de que parte de este elemento es volatilizado por la acción de los microorganismos, como se comentó anteriormente (Woolson, 1983; Susuky *et al.*, 1974).

Los desechos industriales representan la mayor fuente de As de origen antropogénico en el ambiente. Según el inventario de liberación de sustancias tóxicas de los Estados Unidos de Norteamérica, en 1996 fueron dispersadas al ambiente 4,932.84 ton de As generadas por 429 plantas de fundición de metales y 10.4 ton, derivadas de la operación de plantas procesadoras y manufactureras (US Dep. Health & Human Services, 1998). La acumulación de arsénico en el medio local representa un riesgo para el ecosistema y la vida humana (Maeda y Tshirogi, 1975).

El conocimiento de los contenidos totales de EPT en los suelos proporciona una base de información acerca de su comportamiento potencial y su disponibilidad. Los EPT se encuentran asociados con varios componentes del suelo en diferentes formas y estas asociaciones determinan su movilidad y disponibilidad (Kabata y Pendias, 1992; Sing, 1997; Ahumada *et al.*, 1999). Las formas solubles e intercambiables son consideradas fácilmente móviles y disponibles para las plantas, mientras que los EPT incorporados dentro de formas cristalinas y arcillosas se consideran aparentemente inactivos. Los mecanismos del suelo para eliminar los EPT de la solución son la precipitación y sorción. Este último término incluye la adsorción, coprecipitación y absorción. Los materiales en los que se "sorben" los EPT son arcillas, oxi-hidróxidos de metales, principalmente Fe, Mn y Al y materia orgánica.

Los complejos de sorción pueden ser relativamente activos o no disponibles, dependiendo de las propiedades físicas y químicas que imperan en determinado suelo bajo determinadas condiciones ambientales (Sposito *et al.*, 1982; Shuman, 1985).

Entre las propiedades del suelo más importantes que pueden influenciar la solubilidad de los precipitados y labilidad del complejo de adsorción son el pH, el Eh o pe^1 y la cantidad de las partículas de tamaño coloidal: materia orgánica, arcillas, y oxihidróxidos de Fe, Mn y otros metales (Iyengar *et al.*, 1981; Narwaly Sing, 1998; Ma y Rao, 1997; Narczewska *et al.*, 1998). En suelos arcillosos el

¹ El pe es el log negativo de la actividad de los electrones y se obtiene al dividir Eh por 59.2 (derivado de funciones termodinámicas). Para representar las condiciones de un sistema se utiliza la función $pe+pH$. De manera semejante al pH que varía de 0 a 14, el pe varía entre 0 (extremo reducido) y 21.6 (extremo oxidado) (Sadiq, 1997)

arsénico se encuentra fuertemente adsorbido. Galba y Polacek (1973) encontraron que la sorción de arsenato en suelos se incrementa por partículas de arcilla, especialmente partículas de menos de 0.001-mm de diámetro.

El As es un EPT omnipresente en rocas, suelo, agua marina, agua dulce y aire; así como en algunos tejidos vivos. Las fuentes de arsénico en suelos y sedimentos son principalmente los minerales de la roca madre de la cual derivan (Riedel y Eikmann, 1989; Tanaka, 1988).

Una vez liberado de la roca madre, el movimiento del As en suelos y ecosistemas acuáticos puede describirse como una combinación de reacciones químicas que se llevan a cabo a través de fenómenos abióticos y bióticos, los cuales en conjunto controlan las concentraciones de arsénico soluble en estos sistemas (US Dep. Health & Human Services, 1998).

El arsénico se recicla en forma importante en la superficie de la corteza terrestre, como los suelos, y en ambientes subsuperficiales, como los sedimentos (Fergusson y Gavis, 1972; Andreae, 1978; Aggett y O'Brien, 1985; Holm *et al.*, 1979; Maher, 1985; Petterson y Carpenter, 1986; Belzize y Tessier, 1990; Abrahams y Thornton, 1987; O'Neil, 1990; *Bowell et al.*, 1994).

El ciclo biogeoquímico del As en suelos es complejo y está fuertemente relacionado con las reacciones abióticas antes descritas, así como con diversos procesos bióticos, que en conjunto determinan su destino (Figura 1.4). El As se presenta en los suelos principalmente en forma inorgánica en fase mineral o también unida a la materia orgánica y puede ser transformado a compuestos orgánicos arsenicales por microorganismos del suelo (Jhonson, 1972; Sanders, 1979; Peterson y Carpenter, 1983; *Bowell*, 1994).

En la presencia de microorganismos, que funcionan como catalizadores, puede ocurrir la metilación de oxianiones de arsénico, formando ácido monometilarsónico (MMA), ácido dimetilarsónico (DMA) óxido trimetilarsénico, trimetilarsina, y dimetilarsina. Las reacciones de biometilación, que actualmente ocurren, dependen de los compuestos de arsénico presentes y de los microorganismos (Jhonson, 1972; Sanders, 1979; Peterson y Carpenter, 1983), y se ha informado la producción de estos compuestos en aguas naturales. (Jhonson, 1972; Sanders, 1979; Peterson y Carpenter, 1983; Howell, 1994). La formación de compuestos orgánicos de As, permiten que las plantas se liberen del As transformándolo a formas volátiles que pasan a la atmósfera o compuestos insolubles que se acumulan en la fase sólida de los suelos o sedimentos (Walsh y Keeney, 1975; Xie *et al.*, 1989) (Figura 1.2).

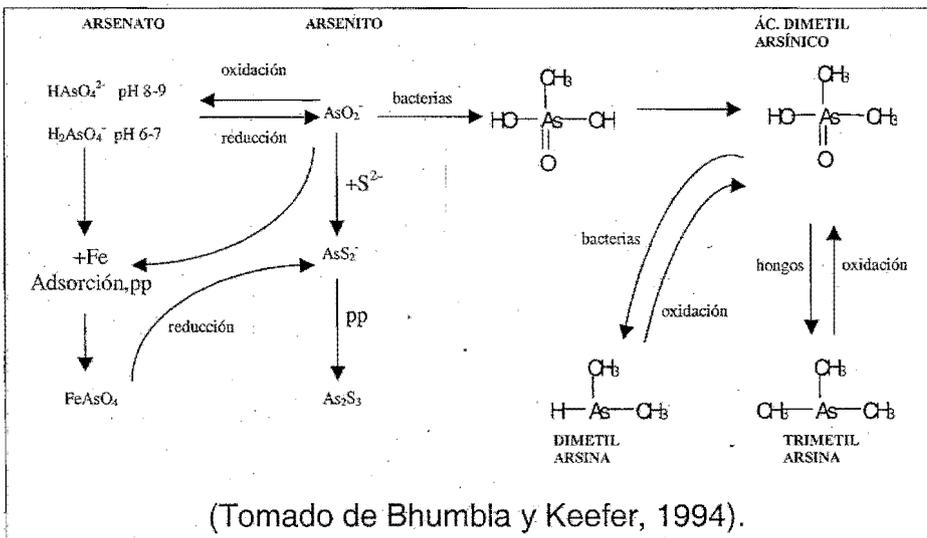
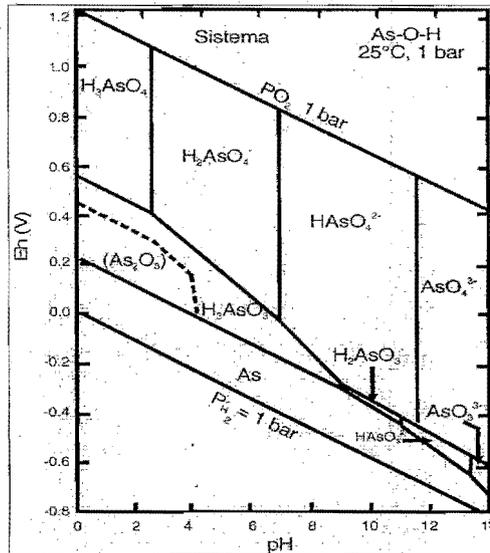


Figura 1.2 Formas químicas del arsénico y su transformación en suelos

El As(V) y el As(III) se encuentran sujetos a procesos de oxidación y reducción que cambian drásticamente la disponibilidad de los compuestos y su toxicidad, ya que el As(III) es mucho más tóxico, más soluble y más móvil que el As(V)

(Webb, 1996). Los mecanismos más importantes que determinan la solubilidad del As son de carácter inorgánico, ya que el grado de oxidación y el tipo de especies que forma e inclusive la liberación de este elemento del material parental, dependen, no solamente de las condiciones climáticas, sino principalmente del pH (ácido-base) y del potencial de oxido-reducción, expresado como Eh o como pe) del ambiente (Yan-Chu, 1994 y *Bowell et al.*, 1994) (Figura 1.3).

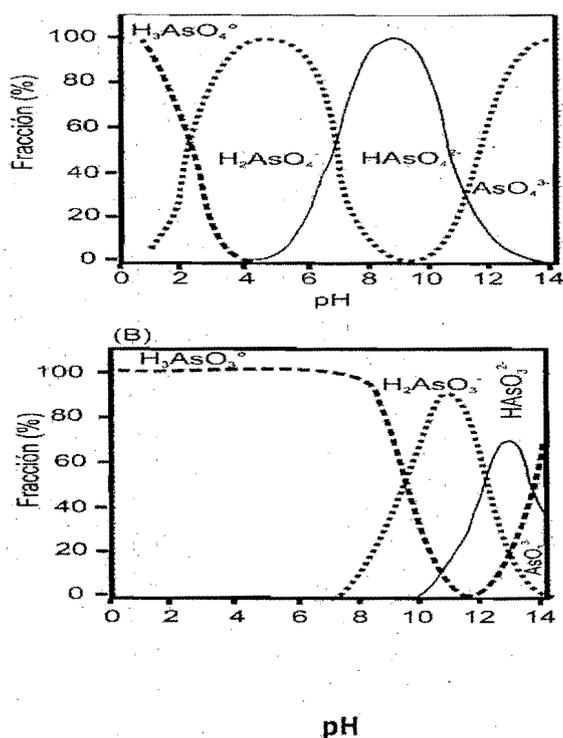


(Tomado de *Bowell*, 1994)

Figura 1.3 Diagrama Eh-pH para el sistema As-O-H

El arsénico se encuentra frecuentemente en la solución del suelo en su estado de oxidación pentavalente como arseniatos y en su estado trivalente como arsenito. Las especies que predominan en el intervalo de pH que se encuentra comúnmente en ambientes naturales son: $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$ ($pK_1=2.4$; $pK_2=7.3$). Solamente en suelos inundados, cuyas condiciones son anaerobias, se encuentra

combinado con azufre (Jacobs *et al.*, 1970; Thompson y Thoresby, 1977) (Figura 1.4)



(Tomado de Rodie *et al.*, 1995)

Figura 1.4 Diagrama de distribución: a) ácido arsenico; b) ácido arsenioso

Dependiendo del valor redox (pe o Eh) y el pH del suelo, pueden ser estables especies, tanto de As(III), como de As(V). Sadiq (1997) con base en cálculos termodinámicos, predice que en suelos oxidados, si $pe+pH > 9$, serán más abundantes las especies de As(V) ($HAsO_4^{2-} > H_2AsO_4^-$, a $pH=7$); mientras que, en suelos relativamente anóxicos, si $pe+pH < 7$, predominarán las especies de As(III) ($HAsO_2^0 = H_3AsO_3^0 > AsO_2^- = H_2AsO_3^-$). Con base en experimentos de laboratorio, Bowell *et al.* (1994) encontró que el arseniato es la especie de As presente en

cantidades significativas en suelos aerobios no contaminados ($p_e + pH > 10$) y reporta valores de solubilidad bajos.

En un medio oxidante, las especies de As(V) se encuentran como oxianiones cargados negativamente y se denominan arseniatos, los cuales pueden tener varios grados de protonación, dependiendo del pH: AsO_4^{3-} , $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, $H_3AsO_4^0$. El As(III) forma arsenitos y al igual que el arseniato dependiendo la acidez del medio, forma las siguientes especies: AsO_3^{3-} , AsO_3^{2-} , $HAsO_3^-$, $H_2AsO_3^0$, óxido (As_2O_3) y sales, mientras que en ambientes reductores se forma el As metálico, arsenias (As^{3-}) y compuestos metilados (Sadiq *et al.*, 1983; Sadiq, 1997).

Sin embargo, las reacciones que ocurren en los suelos (Figura 1.2) y sedimentos son complejas, debido a que el potencial redox depende de todos los sistemas oxidantes y reductores de los diferentes componentes de estas matrices, por lo que una medición puntual del potencial redox del suelo puede no ser directamente proporcional a la relación As(V)/As(III) (Yan-Chu, 1994).

Los compuestos de As(V) y As(III) no solamente se encuentran sujetos a procesos de oxidación y reducción de origen abiótico o biótico; sino a procesos físicos, fisicoquímicos y químicos que permiten reducir su disponibilidad. Los aniones presentes en la solución pueden precipitar o sorberse en oxi-hidróxidos de metales, principalmente de hierro como es la goetita, o en carbonatos o arcillas. En los suelos ácidos, las arcillas y los óxidos e hidróxidos de manganeso y aluminio son considerados como los principales componentes de la fase sólida que controlan la adsorción de arsénico, pero los óxidos e hidróxidos de hierro son de acuerdo a la mayor parte de los estudios, el factor determinante en la adsorción de As tanto en suelos ácidos como en alcalinos (Wauchope, 1975; Frost y Griffin, 1977; Sakata, 1987; Jacobs *et al.*, 1970); e inclusive juegan un papel importante en la adsorción de arsenitos, pues Misra y Tiwari (1963) encontraron que se

incrementa la sorción de As(III) con el incremento de Fe_2O_3 contenido en los suelos (Cullen y Reimer, 1989).

Solamente a pH muy elevado (9-12) los carbonatos adquieren un papel preponderante en los procesos de insolubilización y en suelos contaminados con plomo y zinc, hay evidencias de que pueden también jugar un papel importante en los mecanismos de insolubilización (Rodie *et al.*, 1995).

En suelos contaminados las concentraciones de As soluble pueden aumentar principalmente cuando las condiciones son reductoras o el pH es muy alcalino (Sadiq, 1997); es decir el As soluble aumenta significativamente al disminuir el potencial redox (Eh) y al aumentar el pH. Los cambios en la solubilidad del As se explican por las diferencias en la fuerza de sorción relativa de As(III) y As(V). Como el As(III) tiene menor grado de sorción que el As(V), un descenso en el valor de Eh generalmente va acompañado de un aumento en la concentración del As soluble (Masscheleyn *et al.*, 1991; Onken y Hossner, 1995).

En el intervalo de valores de Eh de 500-200 mV, la solubilidad del As es muy baja y la mayor parte del As se encuentra como As(V). Bajo condiciones moderadamente reductoras (0-100 mV) la solubilidad del As está controlada por la disolución de oxihidróxidos de Fe ya que las especies de As(V) que estaban sorbidas se liberan. En experimentos con suelos inundados se encontraron valores de Eh de -115 mV en el suelo y bajo estas condiciones, los arseniatos se redujeron a arsenitos, por lo que se registró un aumento en la solubilidad (Yan-Chu, 1994). A un potencial de -200 mV, las concentraciones de As(III) aumentan drásticamente (Masscheleyn *et al.*, 1991), ya que disminuye la cantidad de As sorbido. Si las condiciones de inundación se prolongan, la concentración de As soluble disminuye por la sorción de As(III) o precipitación de las fases sólidas de sulfuros que contienen As (Jones *et al.*, 2000). El grado de sorción es influido por las movilizaciones del agua de poro y su subsecuente distribución y el As puede

nuevamente ser liberado cuando ocurren cambios químicos o biológicos (Hanswell *et al.*, 1985).

El pH, por su influencia en las reacciones que ocurren en la superficie de minerales, también afecta la liberación del As. La adsorción se lleva a cabo en un amplio intervalo de pH. Los arseniatos en suelos son atraídos por los óxidos cuando la superficie del mineral tiene carga positiva por lo que, cuando el pH se hace más básico, la adsorción del arsénico(V) decrece rápidamente. No obstante otros fenómenos como la coprecipitación y la absorción pueden presentar tendencias diferentes con respecto al pH (Rodie *et al.*, 1995).

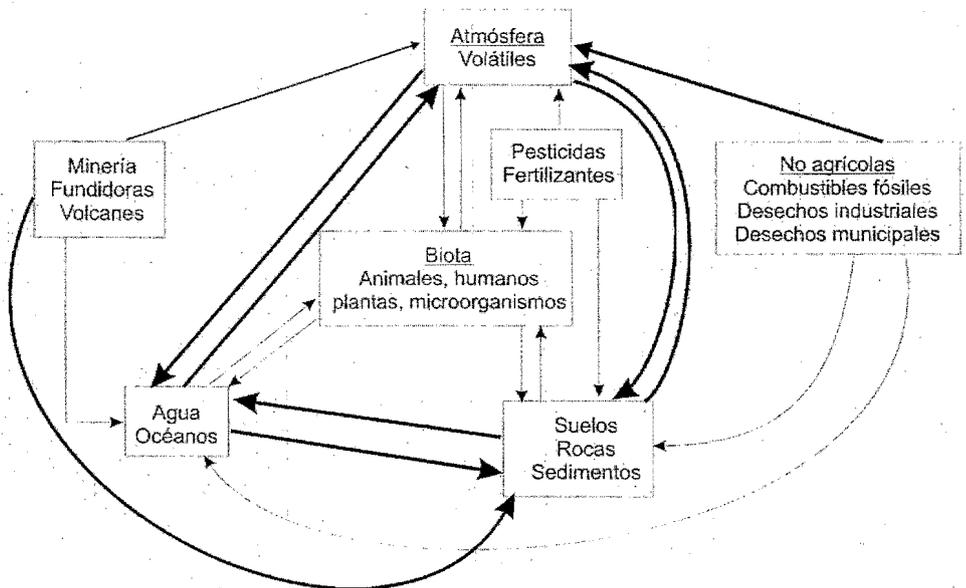
La adsorción de el As inorgánico As(III) y As(V) de las superficies de suelos minerales es un proceso extremadamente importante que afecta el destino y movilidad de As en suelos. El índice total de adsorción depende entre otros factores, de la difusión de iones hacia la superficie de la partícula. Se considera que las reacciones de adsorción de oxianiones en la superficie mineral de suelos se llevan a cabo rápidamente (Zhang y Sparks, 1989; Sparks, 1989).

En ambientes neutros o ácidos, el As(V) se sorbe fuertemente, mientras que el As(III) lo hace más débilmente (US Dep. Health & Human Services, 1998). Esto explica el por qué, a pesar de los altos valores de solubilidad predichos teóricamente para el As, las concentraciones en extractos con agua o en agua de poro pueden resultar mucho menores (Haswell *et al.*, 1985).

En los acuíferos, a pH superior a 8.0, la desorción incrementa el transporte de arseniatos a través de la arena. De acuerdo a Sadiq (1997) la quimisorción de los arseniatos en coloides del suelo, especialmente en oxi-hidróxidos de Fe y carbonatos, es el mecanismo más común de insolubilización en suelos alcalinos. Este mismo autor sugiere que los arseniatos se concentran gradualmente sobre la superficie de los coloides y precipitan como fases sólidas discretas o como

mezclas, mientras que Rodie *et al.*,(1995) señalan la posible formación de soluciones sólidas de As en sedimentos de lagos. Este tipo de reacciones influyen en forma importante en la disponibilidad y comportamiento del As en sistemas naturales (Peterson y Carpenter, 1983; Reimer y Thompson, 1988; Xu *et al.*, 1991; Bowell *et al.*, 1994).

En conclusión, la concentración de As en la solución del suelo depende principalmente de la solubilidad de los compuestos de As, del grado de sorción (adsorción, coprecipitación y absorción) de las especies presentes de acuerdo con el pH y pe (Francis y Magnus, 1994; Jain y Ali, 2000; Kabata-Pendias y Pendias, 1984; Yan-Chu, 1994; Bowell, 1994).



(Tomado de Bhumbra y Keefer, 1994)

Figura 1.5 Ciclo simplificado de transferencia de arsénico

Los componentes principales del ciclo son: aire (volátiles); actividad volcánica, minería y fundiciones; biota (plantas, animales, hombre, microorganismos); plaguicidas y fertilizantes; agua y océanos; suelos, rocas y sedimentos; y materiales no agrícolas (combustibles fósiles, desechos industriales y municipales).

Si bien, en la mayoría de los suelos, el As tiende a concentrarse y permanecer en la capa superior del suelo mediante procesos abióticos (US Dep Health & Human Services, 1998), hay autores que informan que en suelos con horizontes superficiales biológicamente activos, la actividad microbiana puede llegar a constituir un factor importante en la disminución de su concentración, como resultado de la volatilización de As de las capas superficiales del suelo, ya que los microorganismos son mediadores de su transformación en el suelo en compuestos arsenicales volátiles (Hassler *et al.*, 1984; Woolson, 1977).

1.3 Movilidad del arsénico

La movilización de EPT del suelo o de los sedimentos a otros compartimientos naturales, depende principalmente de tres factores: a) las características de la fase sólida, b) la química del elemento, y c) las condiciones ambientales. Para que los EPT se transporten requieren estar en solución ya sea como iones hidratados o como partículas tan pequeñas que puedan viajar a través de los poros Lombi *et al.*, (1999), proponen que el destino del arsénico puede ser afectado por la distribución del tamaño de partícula. Las formas químicas del As, y en general de los EPT en los suelos y sedimentos, dependen, a su vez, del material parental del cual derivan (roca primaria), del intemperismo a que estuvo sujeto y de las condiciones del suelo (pH/pE). Los EPT de la fase sólida pueden estar formando parte de minerales, sales, compuestos de coordinación o simplemente estar sorbidos en la superficie de partículas coloidales. En la solución del suelo, se encuentran como iones simples o complejos hidratados, ó como partículas sumamente pequeñas (coloides) que no pueden retenerse en filtros (Morgan *et al.*, 1996).

Los EPT interaccionan entre esta fase sólida activa y la solución (Rauret y López, 2000). Se ha reportado que en los suelos y sedimentos que todavía no han alcanzado el equilibrio, la cantidad total de EPT influye en gran medida en la concentración de la fase acuosa; pero en el equilibrio, la concentración de EPT soluble es independiente del valor total. Estas condiciones deben tomarse en cuenta cuando se estudia el destino y movilidad del arsénico en el ambiente (Yan-Chu, 1994).

Se realizaron múltiples estudios sobre la movilidad y el contenido total de As en el suelo, así como su relación con la estructura del mismo. Como ya se mencionó la movilidad y toxicidad del As están fuertemente influenciados por sus asociaciones

con las fases sólidas y los sedimentos, especialmente por las reacciones de sorción con los oxi-hidróxidos de Fe y Al, y los minerales arcillosos. (Galba, 1972; Frost y Griffin, 1977; Holm *et al.*, 1979; Leckie *et al.*, 1980). Existen informes sobre las diferencias en los contenidos de óxidos y arcillas minerales en fracciones de diferente tamaño de partícula lo que sugiere que la distribución de arsénico también varía entre las diferentes fracciones de un suelo (Wauchope, 1975), ya que la retención del As en las partículas depende de la extensión de la superficie de reacción. Dado que, como ya se comentó la concentración del As en suelos no es necesariamente un buen indicador de la viabilidad y movilidad potencial, la evaluación de su disponibilidad se lleva a cabo mediante el uso de otros métodos tales como los esquemas de extracción secuencial (Woolson *et al.*, 1971b; Jonson y Barnard, 1979; Lee y Low, 1990).

1.3 Métodos de extracción de EPT en matrices ambientales sólidas

Debido a las diferencias en solubilidad, movilidad, viabilidad y toxicidad del As los estudios de especiación y transformación de sus diferentes especies son esenciales para comprender su comportamiento en el ambiente.

Extracción secuencial

El desarrollo de técnicas analíticas no destructivas para identificar diferentes formas químicas directamente en sólidos conforma uno de los principales retos de la química ambiental. No obstante, el número de técnicas actualmente disponibles es muy bajo y de alto costo, por lo que la mayor parte de los estudios de especiación química se realizan mediante métodos fraccionamiento químico (definido operacionalmente como extracción secuencial) que han sido muy estudiados, especialmente para los metales pesados (Tessier *et al.*, 1979; Suman, 1982; Rapin *et al.*, 1986).

La extracción se basa en el uso de una sucesión de reactivos para liberar a los EPT con diferente afinidad con la matriz, buscando disolver una fase en particular, sin alterar al resto, lo cual dada la complejidad del suelo y sedimentos, no siempre es posible lograrlo. Por ejemplo, la composición de los extractos puede variar por la limitada especificidad de los reactivos, sobre las fases del suelo o sedimento que se quiera caracterizar, y la reabsorción del metal del sólido residual en la fase remanente después de cada paso de la extracción (Khenobian y Bauer, 1987; Shan y Chen, 1993; Tu *et al.*, 1994; Raksasataya *et al.*, 1996; Lo y Yang, 1998); o puede suceder que un reactivo no logre disolver completamente una fase determinada (Gómez Ariza *et al.*, 2000; Shiowatana *et al.*, 2001) o se comentan errores durante el procedimiento de separación de la fase sólido-líquido (Sahuaquillo *et al.*, 1999; Quevauviller *et al.*, 1993). No obstante, a pesar de estas limitaciones. (Bauer y Kheboian, 1988;1987; Tessier y Cambell, 1988, 1991;

Nirel y Morel, 1990), los métodos de extracción continúan utilizándose (Trollard *et al.*, 1995; Rule y Elden, 1996).

En el caso del As, son relativamente pocos los informes de fraccionamiento y se ha cuestionado el uso de esquemas de extracción secuencial, ya que es un elemento no metálico y la mayoría han sido diseñados para metales de transición (Gruebel *et al.*, 1988). Sin embargo, se han propuesto el uso de esquemas de extracción secuencial diseñados para fósforo en suelos; ya que la química de As en suelos tiene aparentes similitudes con la del fósforo, ambos comúnmente forman oxianiones el As se encuentra como As(V) (O'Neil, 1990).

En la década de 1970, Jacobs *et al.*, (1970); Woolson *et al.*, (1971a, 1973b); Johnson y Barnard (1979) adaptaron el método de extracción de fósforo en suelos de Chang y Jackson (1975) para el As. Sin embargo, como este procedimiento presentaba varios problemas de interpretación para valorar las formas del fósforo en suelos (Tiessen y Moir, 1993), varios investigadores consideraron que no era adecuado para el As y propusieron un esquema alternativo de fraccionamiento. Por ejemplo Hedley (1982) propuso un método para As basándose en la abundante información sobre el comportamiento del fósforo en el suelo, el cual presentaba menor número de problemas que el de Chang y Jackson (1975), y por lo mismo fue retomado por Shiowatana *et al.*, (2001). Mientras que otros investigadores como es el caso de Keón *et al.*, (2001) desarrollaron métodos alternativos para el As, basados en Tessier (1979), y Huerta-Díaz y Morse (1990).

Los métodos de fraccionamiento tienen la ventaja de extraer en la solución concentraciones suficientes de As (mg/Kg) como para aplicar métodos de cuantificación tradicionales como la AA –generador de hidruros (Keon *et al.*, 2001).

A continuación se presentan métodos específicos para el fraccionamiento de As (Tabla 1.1).

Tabla 1.1 Esquemas de extracción secuencial para arsénico

Autor	Fracción	Procedimiento
Keon <i>et al.</i> , 2001	Fracción Iónica	0.4 g de muestra, adicionar 40 mL de $MgCl_2$ 1 M, pH 8, 2 h, 25° C, 2 repeticiones, 1 lavado con agua.
	Fuertemente adsorbida	Al residual agregar 40 mL de $NaPO_4$ 1 M, pH 5, 16 y 24 h, 25° C una repetición por cada tiempo, 1 lavado con agua.
	As coprecipitado con carbonatos, óxido de Mn, y algunos oxihidróxidos amorfos de hierro	Al residual agregar 40 mL 1 N de HCl, 1 h, 24° C, 1 repetición, 1 lavado con agua.
	As coprecipitado con oxihidróxidos amorfos de Fe	Al residual agregar 40 mL de oxalato de amonio/ácido oxálico 0.2 M, pH 3, 2 h en oscuridad, 1 repetición, 1 lavado con agua.
	As coprecipitado con oxihidróxidos cristalinos de Fe	Agregar 40 mL de Ti (III)-Citrato-EDTA-Bicarbonato 0.05 M, pH 7, 2 h, 25° C, 2 repeticiones, 1 lavado con agua.
	Óxidos de As y As coprecipitado con silicatos	adicionar HF 10 M, 1 y 24 h, 25° C, adicionar 5 g de Ac. Bórico a las 16 h, una repetición por cada tiempo, 1 lavado con agua caliente.
		As coprecipitado con pirita y As_2S_3 amorfo
As mineral remanente		Agregar 40 mL de HNO_3 16 N + 30% H_2O_2 , EPA método 3050 B

Marco teórico

Métodos de extracción de EPT en matrices ambientales sólidas

Mac Laren <i>et al.</i> , 1998	As extractable mediante una membrana de intercambio aniónico. (AEM)	H ₂ O desionizada, agitar 24 h.
	As extraíble con bicarbonato de sodio.	NaHCO ₃ 0.5 M, pH 8.5, agitar 16 h.
	As extraíble con Hidróxido de sodio	Resuspender el suelo residual del paso anterior en NaOH 0.1 M, agitar 16 h, filtrar.
	As extraíble con Acido clorhídrico	Resuspender el suelo residual del paso anterior en HCl 1 M, agitar 16 h.
	Arsénico residual	Secar el suelo residual del paso anterior a 60 C, 48 h, finalmente moler en mortero de agata

1.4 Toxicidad del arsénico

El arsénico ha sido conocido como veneno por siglos, por las propiedades tóxicas de algunos de sus compuestos (Craig, 1986) y es tanto fitotóxico (Duel y Swooboda, 1972; Woolson.,1972; Woolson *et al.*, 1973) como zootóxico (Anderson, 1946; Gildehus.,1996; Ludet *et al.*, 1973). Debido a que los compuestos orgánicos de arsénico son más tóxicos para microorganismos que para el hombre se utilizaron a principios del siglo XX compuestos orgánicos de arsénico en el tratamiento de la sífilis, y la tripanosomiasis. Estos compuestos fueron los primeros antibióticos, aunque tenían graves efectos secundarios (Voet *et al.*, 1992).

La viabilidad y toxicidad del As depende de su forma química. La diferencia en la toxicidad entre los compuestos arsenicales trivalente y pentavalente se basa en el mecanismo bioquímico de acción. Los arsenitos As(III) son tóxicos principalmente porque forman compuestos solubles y fuertes uniones con los grupos tiol (-SH) presentes en los aminoácidos metionina y cisteína de los centros activos de las enzimas, por lo que son inhibidores eficientes de las mismas (Rosen, 1999).

Los mecanismos tóxicos de los arseniatos As(V) son menos conocidos que los del As(III) pero se sabe que no reaccionan tan fácilmente con los grupos sulfhidrilo. El arseniato (AsO_4^{3-}) es muy semejante al fosfato mineral esencial, en cuanto a estructura y reactividad, por lo que ingresa en la mayoría de los organismos a través del sistema de transporte del fosfato; reemplaza al fosfato en las reacciones de fosforilación a través de un proceso llamado arsenólisis y da como resultado la formación de un éster inestable de arseniato de ADP, en lugar del éster fosfato, ATP (Craig 1986; Stryer 1995; Howard *et al.*, 1972; EPA 1985).

También se ha sugerido que el As(V) también se reduce metabólicamente a As(III) e interacciona con los grupos tiol, como se mencionó anteriormente. Se ha

informado también la oxidación *in vivo* de As(III) a As(V) en algunos mamíferos (Craig, 1986).

Las formas orgánicas de As se encuentran comúnmente en organismos marinos; se considera que el proceso de metilación es un mecanismo de detoxificación metabólica de As inorgánico en estos animales (Geislinger Anita *et al.*, 1998; Wood, 1974; Culen y Reimer, 1989; Klumpp y Patterson, 1979). Los compuestos metilados de As como ácido monometilarsénico y ácido dimetilarsénico son menos tóxicos que los compuestos inorgánicos y la arsenocolina (AsC) y arsenobetaina (AsB) se consideran como no tóxicos (Charterjee *et al.*, 1995; Lambie y Hill, 1996).

La dosis letal media (LD₅₀) en ratas para algunos compuestos de arsénico se muestra en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Dosis letal media del As en ratas (LD₅₀)

COMPUESTO.	LD ₅₀ (mg/kg) *
Trióxido de Arsénico	14
Arsenito de potasio.	14
Arsenato de calcio.	20
Arsenato de plomo.	20
Acido monometilarsénico.	700-1800
Acido dimetilarsénico.	700-2600
Arsenobetaina.	>10,000
Arsenocolina.	6500

(*) Datos tomados de X.C. Le y Mingsheng Ma (1997) ; Lehman (1951)

Como las formas orgánicas del As son menos tóxicas que las inorgánicas los análogos arsenicales de la colina y la betaína se usan en suplementos alimenticios para animales, sin que se hayan observado efectos tóxicos (Craig, 1986). La

aparente no toxicidad de estos compuestos puede atribuirse a su incapacidad para unirse a los grupos sulfhídrico y a su resistencia a la conversión metabólica hacia formas más tóxicas. Se ha informado que al proporcionar en la dieta de animales o seres humanos compuestos organoarsenicales incluidos en peces, crustáceos y algas marinas, los compuestos se excretan rápidamente en formas que, en esencia, no cambian (Craig, 1986). Los compuestos de arsénico inorgánico son alrededor de 100 veces más tóxicos que los compuestos de arsénico orgánico (DMMA y MMAA) (Nagy y Korom, 1983). El arsénico inorgánico como el arsenito ($\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{H}_2\text{AsO}_3^-$) es el más tóxico seguido del arseniato (H_2AsO_4^- ó HAsO_4^{2-}).

La agencia internacional de investigación sobre el Cáncer, la Agencia de Protección ambiental (EPA) y el Programa de Toxicología Ambiental de los EEUU, han clasificado al arsénico como un carcinógeno humano (Craig, 1986). Hay evidencia epidemiológica que el As inorgánico puede causar cáncer en pulmón y piel, particularmente relacionados con exposición ocupacional (Galváo y Corey, 1987). En cuanto a los compuestos organoarsenicales, los resultados de laboratorio no sugieren que puedan ser carcinogénicos; aunque tampoco se han conducido estudios epidemiológicos a este respecto (Craig, 1986).

La exposición al As incluye fuentes naturales, industriales. Se ha informado que la mayor exposición ocupacional ocurre en diversas etapas de la industria de la minería, especialmente en las plantas de fundición de metales no ferrosos que utilizan minerales arseníferos (Galváo y Corey, 1987; Nriagu, 1987). Los niveles tóxicos pueden ocurrir como resultado de un solo evento, o por la lenta acumulación durante períodos prolongados de tiempo (Stolz y Oremland, 1999). Las rutas más comunes por las que el As llega a los seres vivos son: la ingestión de agua proveniente de acuíferos que tengan contacto con estratos ricos en As y agua contaminada por desechos industriales, mineros o agrícolas (Hughes *et al.*, 1980; Zhou, 1986, Chen *et al.*, 1994, Singh, 1995). Otras fuentes de contaminación potencial de As son los humos, polvos o neblinas (Pershagen *et*

al., 1981); el uso de plaguicidas y los alimentos contaminados o que se han cultivado con agua o en suelos ricos en As disponible.

1.5 Límites ocupacionales y ambientales del arsénico

Los valores potencialmente tóxicos de contaminantes en la atmósfera o en los cuerpos de agua han llevado al establecimiento de límites de exposición, y normas de calidad del aire y del agua por parte de organismos gubernamentales (Tabla 1.3), aunque la presencia de diversas especies inorgánicas y orgánicas en el ambiente y sus diferentes toxicidades, hace muy difícil establecer estándares racionales de exposición.

Tabla 1.3 Límites ocupacionales y ambientales del arsénico (Galvão y Corey 1987)

Límites ocupacionales	
Arsénico metálico y sus compuestos solubles	
TWA:	0.01 mg/m ³ (OSHA)
TWA:	0.2 mg/m ³ (ACGIH)
TLV:	0.002 mg/m ³ (NIOSH)
As orgánico	
TLV:	0.5 mg/m ³ (OSHA)
Arsinas:	
TWA:	0.05 ppm ¹ (OSHA)
MAC:	0.3 mg/m ³ (URSS)
Límites ambientales	
aire urbano:	0.02 µg/m ³
Agua de océanos:	0.001-0.008 mg/L
Agua de ríos:	0.01-0.05 mg/L
Agua potable:	0.05 mg/L (OMS)
Suelo:	2 mg/Kg
Alimentos:	0.002 mg/Kg peso corporal•día (FAO/OMS)

TWA: valor promediado (time weighted average)

TLV: valor umbral límite (threshold limit value)

MAC: concentración máxima permisible (maximum admissible concentration).

1.6 El arsénico y la minería.

México genera el 20 % de todo el arsénico mundial. Una de las actividades económicas que más contribuyen a la liberación y redistribución de As en el ambiente es la actividad minera. El arsénico es un contaminante natural en los yacimientos ricos en sulfuros en zonas de hidrotermalismo y se obtiene como producto secundario en la producción y refinación de cobre, plomo, zinc, estaño y oro (Crecelius *et al.*, 1974; Ragaini *et al.*, 1977; O'Toole *et al.*, 1971; Rosehart y Lee, 1973; Jervis y Tiefenbach, 1979).

En México, la minería es una actividad económica de importancia, especialmente a nivel regional, cuyo objetivo es extraer y concentrar minerales con valor comercial de los yacimientos. En todos los procesos de concentración especialmente en los hidrometalúrgicos y los físicoquímicos como es la flotación se dispersa al As. En el primer caso en los productos y en mayor cantidad en la solución ácida. En la flotación se acumula principalmente en los sólidos sin valor comercial que se desechan en forma de lodos denominados jales.

En los jales se acumulan los desechos del proceso como: los minerales sin valor con pequeñas cantidades de reactivos y valores (concentrados) que contienen gran parte del As que estaba presente originalmente en el mineral, ya que solamente una pequeña proporción es comercializada (USGS, 1999). Hasta los inicios del siglo XX, la mayoría de los jales generados se depositaban en los alrededores de las minas y en los lechos de los ríos; pero a partir de la mitad del siglo XX se empezaron a almacenar en presas de sedimentación conocidas como presas de jales.

Se ha informado que en México se generan aproximadamente 350,000 toneladas de "jales" por día (INE-SEDESOL, 1993), principalmente por la producción de la

minería a cielo abierto.

Los contenidos de As en jales son variables, por ejemplo, en 1988, la Comisión Federal de Electricidad llevó a cabo un estudio en Villa Juárez, donde los jales y minerales contenían de 0.2 a 1.8 % de As y los sedimentos, de 0.30 a 3.75 mg/Kg. En Hidalgo, una zona ubicada al sur de Durango, los jales contenían entre 0.5 y 2.3% de As (Armienta *et al.*, 1993) y en Zacatecas 0.3 a 0.6% (Fernández, 2002).

La composición química de los jales depende de los minerales que forman el yacimiento y de los reactivos que se emplean durante la concentración; así como de algunas características propias del proceso. Los EPT más comunes presentes en las presas de jales en territorio nacional son: plomo, cadmio, arsénico, selenio y mercurio (Gutiérrez y Turrent, 1995), aunque en otros países, como es el caso de Canadá se ha informado de algunos otros elementos como antimonio, cobre y níquel (Ripley *et al.*, 1996).

El arsénico proveniente de los procesos mineros se asocia con compuestos sulfurados (Boyle y Jonasson, 1973). La mayor parte de este arsénico existe como arsenopirita. La disponibilidad del As en los jales es muy variable. Por ejemplo en Chihuahua, los análisis indicaron que el intervalo de concentración del As era del 0.2 al 0.8% y que en su mayor parte, este elemento estaba en forma de arsenopirita, poco soluble aunque fueron detectados vestigios de trióxido de arsénico, que es un compuesto más soluble (Gómez, 1991).

Los jales presentan cambios químicos al interactuar con el ambiente (intemperismo), por lo que uno de los problemas más importantes de la industria minera es precisamente el manejo adecuado de dichos residuos. En la actualidad los jales se depositan en presas de jales a cielo abierto en las que se encuentran sujetas a la erosión eólica e hídrica que pueden generar su dispersión en las zonas colindantes. Sin embargo, en la naturaleza existen mecanismos de

insolubilización del As especialmente los de sorción y precipitación. En los suelos de zonas mineras, los productos de reacción de oxidación de la pirita generan nuevos óxidos de hierro (Bhumbla *et al.*, 1991; Anderson *et al.*, 1976; Fergusson y Anderson, 1974; Gupta y Chen, 1978; Pierce y Moore, 1980; Fergusson y Gavis, 1972; Robertson, 1989; Wagen y Jones, 1984; Johnson y Thornton, 1987).

Típicamente en suelos que se utilizan para agricultura no contaminados a nivel internacional contienen hasta 20 mg As/Kg suelo (Wauchope, 1983; Nriagu, 1987) mientras que en México los valores de fondo son más altos y llegan hasta 80 mg/Kg (Gutiérrez *et al.*, 1995) y de 5-64 mg As/Kg suelo (LAFQA, 2002) En suelos contaminados por las actividades minero metalúrgicas las concentraciones llegan a ser de 2600 mg/ Kg de suelo (LAFQA 2002). Los niveles de As soluble en los suelos incrementan significativamente en condiciones reductoras ya que se forma el As(III) (Carbonell *et al.*, 1999 y Fernández, 2002).

2.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Descripción del área de estudio.

El área de estudio se localiza en la región sudoriental de Zacatecas (Figura 2.1). Se encuentra enclavada en la Provincia de la Mesa Central, en la parte central del estado zacatecano. Colinda al Norte y Oriente con la Sierra Madre Oriental; al Oeste con la Sierra Madre Occidental, y al Sur con la provincia del Eje Neovolcánico. La altura media del terreno es de 2,200 msnm.

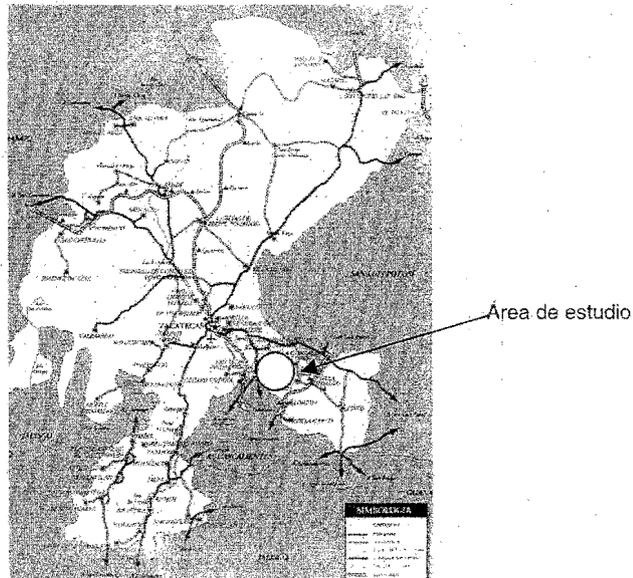


Figura 2.1 Localización del área de estudio

El clima predominante es de tipo seco (BS1), la temperatura media anual es de 16°C y la precipitación pluvial media es de 510 mm. Se presentan dos épocas

de lluvia, una principal en verano y otra, de menor importancia, en invierno, lo cual genera corrientes de agua intermitentes y corrientes perennes, en la porción suroeste que drenan hacia el río Santiago que desemboca en el océano Pacífico (Sánchez-Crispín, 1997).

En Zacatecas no hay lagos naturales, solamente pequeñas lagunas temporales en época de lluvias. Los cuerpos de aguas superficiales existentes son presas. Los recursos hídricos superficiales son muy escasos. Los valles de Fresnillo, Calera, Chupaderos, Loreto y Ojo caliente presentan acuíferos apropiados para explotación, estos valles presentan acuíferos de tipo libre, con alto potencial de aprovechamiento.

Específicamente, la mina se encuentra a una altitud de 2,270 msnm. La geomorfología local se caracteriza por lomeríos redondeados, pequeñas montañas y mesas con superficies cumbreales planas. Las rocas expuestas más antiguas en la vecindad de la mina, pertenecen a una secuencia vulcano-sedimentaria formada por tobas andesíticas, cuarcitas y arcillas afectadas por el metamorfismo de bajo grado y pueden estar correlacionadas con la formación Zacatecas del Triásico Superior marino (SEMIP, 1991).

Los suelos predominantes son: Litosol éutrico de textura media, horizonte petrocálcico, a menos de 50 cm de profundidad y Xerosol háplico de textura media, duripán a menos de 50 cm de profundidad; casi todos ellos son suelos de tipo aluvial, compuestos de rocas sedimentarias (lutita-arenisca). Estas condiciones limitan fuertemente la diversificación del uso del suelo, específicamente la explotación, tanto agrícola como pecuaria, que en estas localidades está muy restringida.

El tipo de vegetación imperante en esta zona conforma al límite sureste del Desierto Chihuahuense, caracterizado por la presencia de *Larrea sp.* Este tipo

de vegetación está dominado por nopaleras, matorrales espinosos así como, asociaciones especiales de vegetación: nopalera-matorral espinoso y nopalera-izotal. Existen, además, pastizales y terrenos de cultivo de temporal (maíz-frijol) en poca proporción y con mínimos rendimientos.

Las actividades económicas más importantes son las de tipo extractivo; la minería aglutina a una PEA (población económicamente activa) de 313 habitantes en el municipio, lo que representa un 11.9% de la PEA total municipal (Sánchez-Crispín, 1997).

Los primeros registros históricos de la zona minera datan de 1705, aunque los datos de explotación y beneficio, provienen de mediados del siglo XVIII (SEMIP, 1991), que corresponde a los tiempos de la Colonia Española, tiempo en el que se extraía principalmente la plata. En esa época los desechos de los procesos de beneficio se depositaban en los alrededores de la mina y junto a los ríos. Estos desechos acumulados pueden observarse actualmente en el poblado.

La etapa de explotación más reciente reinicia a principios de la década de 1980. Los minerales de mena presentes en el yacimiento en la zona de sulfuros de la zona minera bajo estudio son: feibergita, tetrahedrita, galena argentífera, esfalerita y marmatita, y los sulfuros de ganga están formados por pirita, pirrotita, arsenopirita, cuarzo, calcita, calcopirita, bornita y fluorita. El yacimiento presenta en su superficie una zona de oxidación seguida por una de transición a sulfuros, que es la que conforma la principal zona que es explotada hoy en día (Ordóñez, 1986 y SEMIP, 1991).

La mina es de explotación a cielo abierto de la que se extraen plomo, plata y zinc. A través del proceso de trituración y molienda se obtienen partículas de alrededor de 340 μm , las cuales se sujetan a un proceso de flotación. Una vez extraídos los concentrados de valor comercial, los desechos mineros son transportados

mediante un sistema de bombeo a través de tuberías a una presa de confinamiento (presa de jales) ubicada a 6 Km al norte de la mina que se construyó en 1982. La presa ocupa una extensión de 3.83 Km², las paredes de contención, como en todas las presas de jales, se han ido construyendo con los mismos materiales. La presa está expuesta a factores como viento y lluvia, por lo que se observa dispersión de polvos en sitios cercanos a la misma.

Los desechos mineros, según informes internos de la empresa minera (1997), contienen 0.4% de As y 0.1% de Pb.

2.2 Selección de muestras

2.2.1 Información preliminar

Este estudio forma parte de un trabajo realizado por el laboratorio de análisis físicos y químicos del ambiente (LAFQA, Instituto de Geografía, UNAM), cuyos resultados y análisis detallados se encuentran en el trabajo de Fernández, 2002. En dicho trabajo se realizó un muestreo que permitió definir en jales y suelos los siguientes parámetros:

- a) contenido de EPT totales
- b) características generales (pH, CE,)
- c) mecanismos de dispersión y área afectada por As y Pb.
- d) estados de oxidación de As en suelos

Algunos datos importantes a mencionar en el presente estudio son los siguientes: debido a que se observó un arrastre de partículas de jales hacia los suelos cercanos a la presa, particularmente en el área que colinda con el norte de la presa. Aquí se notó, inclusive, un cambio de color en la superficie de los suelos a causa de los jales depositados en este sitio. Como no existen estaciones meteorológicas cercanas, la dirección predominante de los vientos (NE) se determinó con base en la formación de rasgos geomorfológicos en el material que cubre la presa de jales, especialmente de las llamadas *viseras eólicas* (Gutiérrez y Palacio-Prieto 1986). Sin embargo, a partir de los resultados de esta etapa de evaluación se determinó la necesidad de continuar con este estudio para conocer que tan disponible se encuentra el As en dicha zona, y de esta manera mediante el uso de esquemas de extracción secuencial, conocer la disponibilidad relativa e plantear el posible riesgo que representa para los habitantes que se encuentran en

las zonas aledañas.

2.2.3 Criterios de selección de muestras

Se seleccionaron dos sitios. Uno que corresponde a jales recientemente depositados húmedos, y el otro con jales depositados hace tiempo, secos. En cada sitio se habían tomado dos muestras, la superficial (0-1.5 cm) y la subyacente (1.5-15 cm) dando un total de 4 muestras de jales (Tabla 2.1).

Se seleccionaron dos muestras de suelos a 250 y 500 m de distancia en dirección este a oeste de la presa de jales, considerando que, en la etapa de evaluación se había determinado que los jales se movían en esa dirección en la cual la erosión hídrica era menor que en la dirección norte.

Tabla 2.1 Descripción de muestras

Número de muestra	Tipo de muestra	Descripción
771	SUELO	250 m de la presa de jales en dirección E-O
772	SUELO	500 m de la presa de jales en dirección E-O
299	JALES	Costra de jales húmedos ("nuevos", 0-1.5 cm).
300	JALES	Capa subyacente de jales húmedos ("nuevos", 0-1.5 cm).
303	JALES	Costra de jales secos ("viejos" 0-1.5 cm)
304	JALES	Capa subyacente de jales secos ("viejos" 0-1.5 cm)
2710	Suelo de referencia	Suelo certificado de Montana (NIST) con concentración de As total de 626 mg/Kg
2711	Suelo de referencia	Suelo certificado de Montana (NIST) con concentración de As total de 105 mg/Kg.

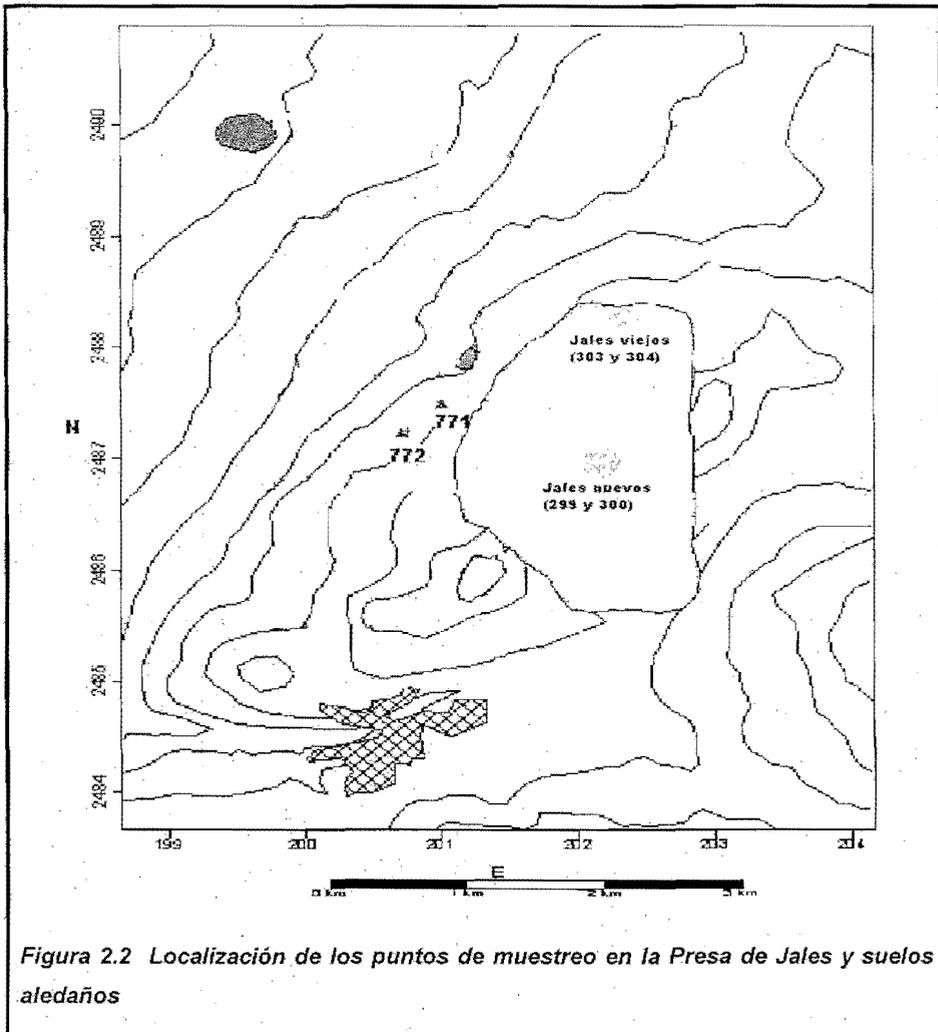


Figura 2.2 Localización de los puntos de muestreo en la Presa de Jales y suelos aledaños

2.3 Métodos analíticos ¹

Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico y se prepararon con agua tratada con el sistema Nanopure, Barnstead (18.3 M Ω). La cristalería fue tratada con HNO₃ (1:1 v:v) grado técnico durante un mínimo de 24 horas, y enjuagada y lavada con un detergente sin fosfatos. El enjuague final se hizo con agua ultrapura (Sistema Nanopure).

Todos los análisis se realizaron por triplicado y se utilizaron dos suelos de referencia de As total que se utilizaron para la extracción secuencial.

2.3.1 Preparación de las muestras

- Se secaron a temperatura ambiente, colocándolas en charolas de plástico dentro de una cabina protegida.
- Se tamizaron mecánicamente las muestras utilizando una malla de 2 mm.
- Las muestras se conservaron en bolsas de polietileno. Las muestras para análisis químicos se molieron nuevamente en un mortero de ágata y se conservaron en frascos de vidrio.

2.3.2 Parámetros generales

Determinación de pH y conductividad eléctrica (CE): En la muestra original (suelos y jales). Se determinó el pH y la CE en una relación sólido: agua (1:30) agitando 16 horas en un agitador universal a 250 rpm y filtrando (Whatman 40 y 0.45 μ m) (sistema Millipore). Para el pH se utilizó un potenciómetro marca Fisher Scientific-Accumet y la CE en un conductímetro marca Conductronic. En las fracciones se determinó el pH y la CE directamente en la solución después de filtrarla a 0.45 μ m.

¹ Los métodos analíticos se describen detalladamente en el apéndice "Materiales y métodos".

En los suelos y jales se evaluó el contenido "total" de arsénico (As), plomo (Pb), aluminio (Al), manganeso (Mn), zinc (Zn) y cadmio (Cd), mediante una digestión en un horno de microondas con HNO_3 utilizando el método EPA-3051 (ver apéndice). La cuantificación de los elementos metálicos se realizó en Espectrofotómetro de Absorción Atómica con atomizador de flama (Varian, SpectrAA 10), siguiendo los métodos señalados por Varian (1989).

El As total se determinó por Espectroscopia de Absorción Atómica con generador de hidruros (Varian, VGA 77) (Varian, 1996).

2.3. 3 Método de extracción secuencial

Para la extracción secuencial se seleccionó el método de Shiwatana *et al.* (2001) basado en un método desarrollado para fosfatos en suelos por Mc Laren *et al.*, (1998).

En una primera etapa se aplicaron las condiciones de extracción descritas por Shiwatana *et al.* (2001), pero posteriormente con base en los resultados obtenidos, se modificó el método: a) se sustituyó la filtración en papel filtro Whatman de 40 por una filtración a $0.45 \mu\text{m}$, con el fin de retener los coloides y evitar la sobrevaloración de la concentración de EPT solubles, especialmente de Al; y b) se aumentó el tiempo de centrifugación de 15 minutos a 30 minutos a 3000 rpm, para reducir al máximo la presencia de coloides.

Los extractantes utilizados fueron:

Paso 1 (soluble): agua ultrapura

Paso 2 (adsorbido): Extractante 0.5 M NaHCO_3

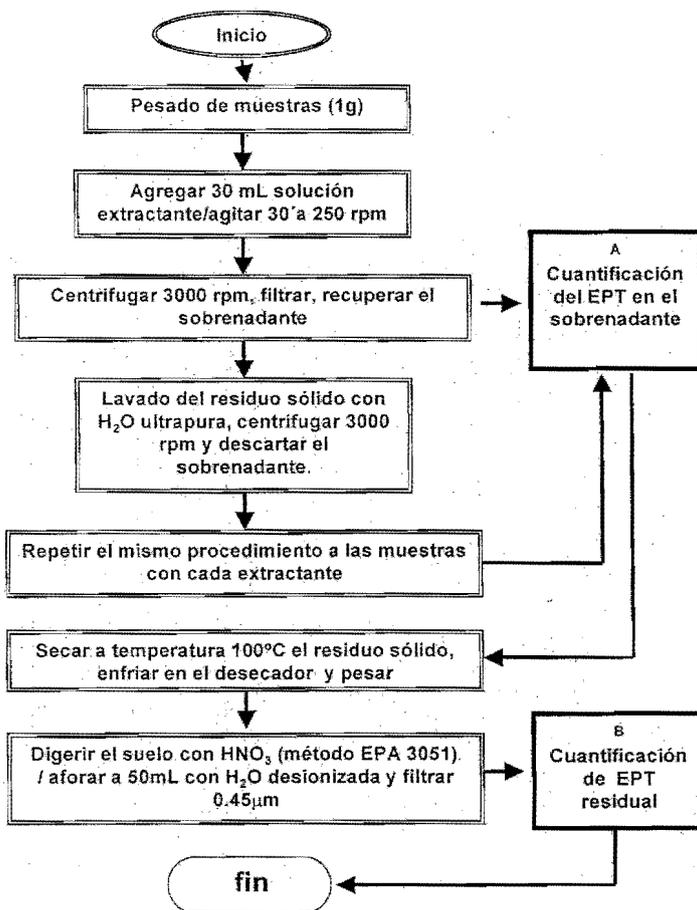
Paso 3 (asociado a Fe y Al): NaOH 0.1 M

Paso 4 (unido a carbonatos): HCl 1M

Paso 5 (residual): HNO_3 concentrado

En la Figura 2.3 se muestra la secuencia de los pasos de la extracción.

Figura 2.3. Diagrama de extracción secuencial



3. RESULTADOS

3.1 Método de fraccionamiento

Para las concentración de As_{total} se utilizaron como referencia Suelos de Montana certificados NIST (National Institute of Standards and Technology, United States of América) números 2710 que contiene relativamente altas concentraciones de As_{total} (626 ± 38 ppm) y 2711 de bajas concentraciones (105 ± 8 ppm).

Para el caso de la extracción, se compararon las concentraciones de cada fracción obtenida en los suelos, con los valores informados por Shiwatana *et al.*(2001), quienes aplicaron el mismo método de extracción y utilizaron los mismos suelos de referencia. Sin embargo, estos investigadores realizaron sus extracciones por lote (misma metodología que la seguida en este trabajo) y por flujo (en un sistema especial someten a la muestra a la extracción continua de las fracciones, pasan el extractante por el sistema y recogen las fracciones, determinan las concentraciones y prosiguen con el siguiente extractante); Shiwatana *et al.*(2001) no dan información sobre las condiciones específicas de los métodos utilizados. Los resultados de la comparación se presentan en las Tablas 3.1 y 3.2.

Al comparar la concentración obtenida para el suelo de Montana 2710, con el valor certificado, se encuentra que queda dentro del intervalo de error (Tabla 3.1). Mientras que para el suelo 2711, la concentración experimental queda por abajo del intervalo de error que especifica el certificado (Tabla 3.2), posiblemente porque el valor certificado corresponde a una digestión total y no a la suma de las fracciones extraídas en las que debido a las condiciones experimentales se observas pérdidas. Comparando los valores informados por Shiwatana *et al.*,(2001) con los obtenidos experimentalmente, se encuentra que los valores de la suma de las fracciones concentraciones totales en ambas extracciones

realizadas (flujo y lote) son similares con los de este estudio, tanto para el Suelo de Montana 2710, como para el Suelo de Montana 2711.

En la figura 3.1 se muestran gráficamente las concentraciones de As obtenidas en este estudio, así como las informadas por Shiwatana *et al.*(2001) y el valor certificado de lo suelos Montana 2710 y Montana 2711.

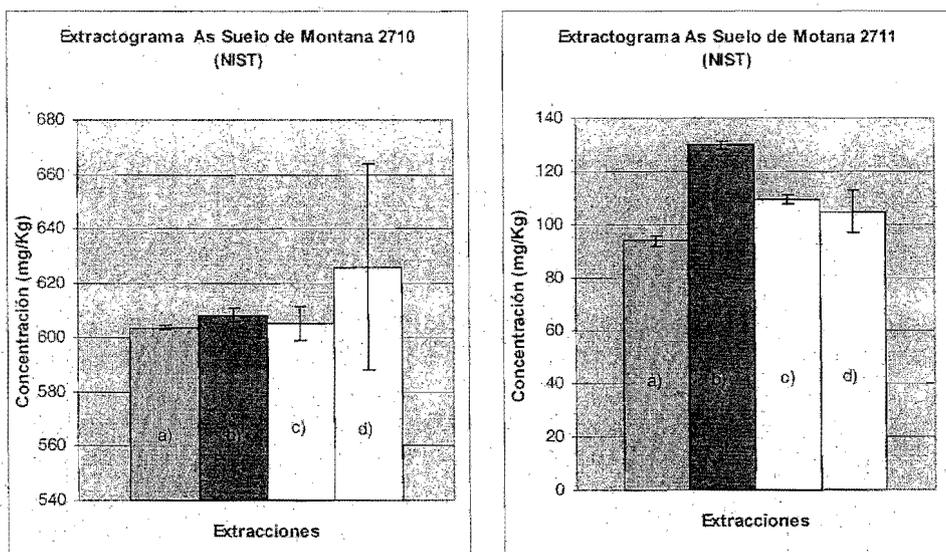


Figura 3.1 Comparación de los valores de As con su respectiva barra de error en: (a) la suma de fracciones obtenida en este estudio, b) la suma de fracciones obtenidas por Shiwatana *et al.* (2001) extracción lote, c) suma de fracciones obtenidas en la extracción por flujo, Shiwatana *et al.* (2001) d) As total suelo certificado de Montana 2710 y 2711.

Tabla 3.1 Comparación de las concentraciones promedio As_{total} (mg/Kg) del suelo de referencia Montana 2710 en las diferentes extracciones

n =3	Valores promedio de las concentraciones obtenidas para Suelo Montana 2710		Valores informados por Shiowatana <i>et al.</i> (2001) Suelo Montana 2710				Valor certificado del suelo Montana 2710		Valores Shiowatana <i>et al.</i> (2001) Conc. calculadas
	Fracción	Estudio	σ	Lote	σ	Flujo	σ	σ	
H ₂ O	1.9	0.4	2.6	0.3	10.4	4			0.7
NaHCO ₃	31.6	3.2	31.6	3.6	92.4	22			0
NaOH	315.5	17	247.6	15.1	250.2	38			-67.9
HCl	179.4	4.9	226.1	5.9	100.7	41			46.7
HNO ₃	75.1	3	100.1	2.6	151.4	44			25
Σ fracciones	603.5	0.9	608	2.6	605.1	6			4.5
Conc. total							626	38	
Conc. Total Σ fracciones	22.5		18		20.9				
% error	3.59		2.88		3.34				

Aunque no se observan diferencias significativas entre los valores de Shiowatana *et al.* (2001) y este estudio para la suma total de las extracciones en el suelo Montana 2710; las concentraciones y, en consecuencia, los porcentajes extraídos en cada fracción son diferentes (Tabla 3.1) aunque la tendencia es la misma (Figura 3.2). En todos los casos, la mayor concentración recuperada corresponde a la fracción de NaOH seguida por HCl, HNO₃, NaHCO₃ y H₂O. Las principales diferencias son: a) las concentraciones de As en agua, en NaHCO₃ y HCl extraídas son menores que la informada por los investigadores antes citados, b) la fracción de NaOH es mayor en este estudio, y c) la cantidad recuperada en la fracción de HNO₃ es menor (Figura 3.2). También en la figura se observan diferencias importantes entre la extracción realizada por lote y por flujo por Shiowatana *et al.* (2001).

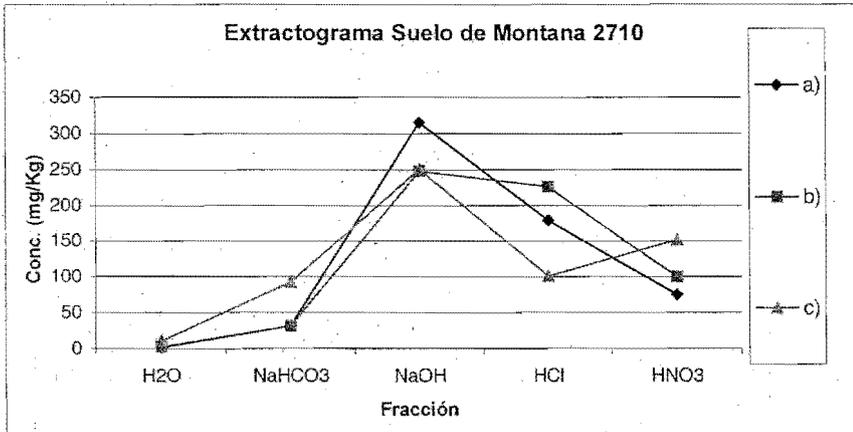


Figura 3.2 Comparación de los valores de As a) fracciones obtenidas en este estudio, b) fraccionamiento obtenida por Shiwatana et al. 2001 por lote, c) fraccionamiento obtenido por Shiwatana et al. 2001 por flujo

En el caso del suelo Montana 2711, en este estudio (Tabla 3.2) se recupera la mayor cantidad en HCl, seguida por HNO₃, NaOH, H₂O \cong NaHCO₃ mientras que Shiwatana *et al.*, (2001) recupera la mayor cantidad en HNO₃, seguida HCl \cong NaOH, NaHCO₃ y H₂O (Figura 3.3). La diferencia más importante es que se recuperó la mayor parte en HCl (1M, pH=1) lo que quizá se deba a una diferencia en la velocidad de la agitación, ya que es una variable que Shiwatana *et al.*(2001) no indican.

Tabla 3.2 Comparación de las concentraciones promedio As_{total} (mg/Kg) en el suelo de referencia Montana 2711 en las diferentes extracciones

n = 3	Valores promedio de las concentraciones obtenidas para Suelo Montana 2711		Valores informados por Shiowatana <i>et al.</i> (2001) Suelo Montana 2711				Valor certificado del suelo Montana 2711		Valores Shiowatana <i>et al.</i> (2001)- Conc. calculadas
	Fracción	Estudio	σ	Lote	σ	Flujo	σ	σ	
H ₂ O	11.9	0.38	7.5	1.4	9.2	3			-4.4
NaHCO ₃	7.5	0.14	23.7	2.2	19.3	3			16.2
NaOH	16.9	0.53	27.7	2.4	20.6	3			10.8
HCl	34.6	1.59	28.3	0.3	20.3	0			-6.3
HNO ₃	23	4.15	42.6	2.5	40	6			19.6
Σ fracciones	93.9	2.2	129.8	1.5	109.4	2			35.9
Conc. total							105	8	
Conc. Total - Σ fracciones	11.1		24.8		4.4				
% error	10.57		23.62		4.19				

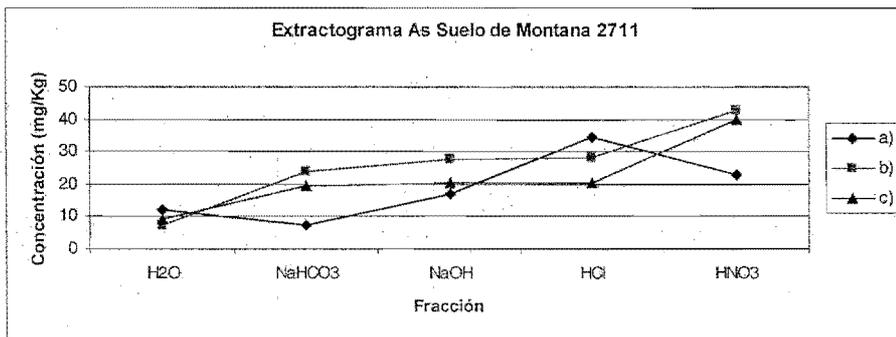


Figura 3.3 Comparación de los valores de As obtenidas en el fraccionamiento del Suelo Montana 2711 en este estudio (a), y por Shiowatana *et al.* 2001 por lote (b) y flujo (c)

Como ya se comentó, es posible que las diferencias entre las fracciones de este estudio en ambos suelos y Shiwatana *et al.*(2001), se deban a variaciones en el método, ya que estos investigadores no describen todas las condiciones específicas de su trabajo, lo cual obligó a establecerlas en este estudio, por ejemplo las revoluciones por minuto durante la agitación. Además, durante el desarrollo de esta investigación se realizaron adaptaciones como el cambio de tipo de filtro, ya que Shiwatana *et al.* (2001) indican que usaron filtros Whatman 40, pero se cambió a 0.45 μm que es la medida señalada en la mayor parte de los métodos de filtración para evaluación de agua. Además, se aumentó el tiempo de centrifugación de 15 a 30 minutos, ya que en la fracción de NaHCO_3 y NaOH se observaban partículas en la solución filtrada. Inclusive después de disminuir la apertura del filtro, se obtuvieron concentraciones de Al soluble mayores a las esperadas de acuerdo al pH, lo que conformó una prueba de que pasaron coloides a la solución (Tabla 3.12); por lo que se considera importante repetir en el futuro el método utilizando filtros de 0.05 μm . Otras condiciones de trabajo que pueden estar asociadas a las diferencias observadas son: a) procesos de absorción-reabsorción debido a diferencias en el procedimiento de agitación y b) periodo de tiempo en que los suelos permanecieron en contacto después de concluir la agitación, c) a que hay una pequeña fracción de minerales que no estemos extrayendo.

De estos resultados se deduce que las extracciones secuenciales son muy sensibles a las condiciones específicas en que se llevan a cabo, por lo que para obtener conclusiones deben evaluarse las tendencias y no los datos absolutos.

3.2 Resultados del fraccionamiento

3.2.1 As en jales

La mayor parte del arsénico \cong 80% (813.1-1688.1 mg/Kg) se extrae con HNO_3 y NaOH 0.1M, mientras que el 8,97 % (159.3-370.6) se recupera con HCl 1 M. Solamente el 9,38% del As, que corresponde a las fracciones recuperadas con H_2O (1.3-3.7) y NaHCO_3 (216-337.8), está soluble (Tablas 3.3).

Tabla 3.3. Arsénico en las fracciones obtenidas en jales (mg/Kg)

n=3 Núm.	"nuevos" (*)				"viejos" (**)			
	299 costra (0-1.5cm)		300 capa subyacente (1.5-15cm)		303 costra (0-1.5cm)		304 capa subyacente (1.5-15cm)	
Fracción	Promedio	σ	Promedio	σ	Promedio	σ	Promedio	σ
H_2O	2.1	0.04	1.3	0.09	2.1	0.35	3.7	0.17
NaHCO_3	278.8	10.5	216	13.3	273.1	9.33	337.8	11.41
NaOH	1048.1	12.13	1024.3	25.57	1376.6	34.8 6	1440.3	0.26
HCl	176.8	7.21	159.3	2.35	352.5	15.7	370.6	15.37
HNO_3	1504.4	132.1	1688.1	125	848.7	37.3	813.1	117
Suma	3010.2		3089		2853		2965.5	
Total	3197.9		3349.7		2959.1		3026	
% Recuperación	94.13		92.22		96.41		98.00	

σ :: Desviación estándar

La concentración de As en la fracción soluble (H_2O) en los jales es menor a 0.6 $\mu\text{g/L}$ (18 $\mu\text{g/kg}$ = 0,08%), (Tabla 3.5) que corresponde a la solubilidad de arseniatos de metales pesados, reportados por Sadiq (1995), como por ejemplo es

igual o menor a la del arseniato de plomo (0,13 mg/L).

Tabla 3.4 Arsénico soluble en jales (1:30, sólido:agua, 16 horas)

Núm. n=3	"nuevos"		"viejos"	
	299 costra (0-1.5cm)	300 capa subyacente (1.5-15cm)	303 costra (0-1.5cm)	304 capa subyacente (1.5-15cm)
	Promedio	Promedio	Promedio	Promedio
mg/Kg	2.1	1.3	2.1	3.7
mg/L	0,07	0,04	0,07	0,12
moles/L	5,37331E-07	9,4033E-07	5,37331E-07	1,61199E-06
pC= $-\log[\text{Asmoles/L}]$	6,270	6,027	6,270	5,793

La cantidad de As extraído en la fracción de NaOH es mayor en los jales viejos que en los jales nuevos, ya que en los primeros se recupera en promedio 48.41% de As, mientras que en los nuevos solamente se extrae en promedio el 33.99%. (Tabla 3.5 y Figura 3.4)

Se observa que la fracción recuperada con HNO₃, es más alta en los jales nuevos, posiblemente porque contienen minerales primarios como arsenopirita, que con el tiempo se oxidan a arseniatos (pH + pe > 7) (Sadiq, 1995). Estos aniones se retienen en superficies sólidas activas de los jales formando compuestos con diferente grado de disponibilidad, lo que queda en evidencia al analizar las fracciones recuperadas, que a continuación se listan, de menor a mayor concentración:

- Solubles en agua (0,08%) que corresponden a arseniatos solubles y retenidos en la fase coloidal < 0.45 μm (se mueven a través de los poros de los jales).

- Adsorbidos (9,26%) que son arseniatos que forman complejos de esfera externa y/o como complejos de esfera interna en la superficie de óxi-hidroxidos de metales que presentan cargas positivas al pH de los jales (pH= 8-9) e inclusive sobre carbonatos (Fe, Ca, etc.). Los arseniatos adsorbidos pueden pasar a la solución de los jales por competencia de otros aniones.
- Solubles en NaOH (34,82%), son arseniatos que forman complejos de esfera interna en la superficie de óxidos metálicos (Fe, Ca, etc.) o están coprecipitados como sales de metales anfóteros, que son solubles en medio básico, por ejemplo arseniatos de plomo.
- Solubles en HCl pH=1 (5,87%), que son arseniatos de Ca o de metales transicionales no anfóteros, y arseniatos ocluidos en CaCO₃ (Tabla 3.5 y Figura 3.4).
- Solubles en HNO₃ (c) bajo condiciones de presión y temperatura (horno microondas) (≅ 50%) que corresponden a minerales primarios de baja solubilidad como es la arsenopirita.

Tabla 3.5. Arsénico en las fracciones obtenidas en jales (%)

Fracción	"nuevos"			"viejos"			Promedio gral.
	299 costra (0-1.5cm)	300 capa subyacente (1.5-15cm)	promedio	303 costra (0- 1.5cm)	304 capa subyacente (1.5-15cm)	promedio	
H ₂ O	0,07	0,04	0,06	0,07	0,12	0,10	0,08
NaHCO ₃	9,26	6,99	8,13	9,57	11,39	10,48	9,30
NaOH	34,82	33,16	33,99	48,25	48,57	48,41	41,20
HCl	5,87	5,16	5,52	12,36	12,50	12,43	8,97
HNO ₃	49,98	54,65	52,31	29,75	27,42	28,58	40,45
Total	100	100	100	100	100	100	100

Se aplicó la prueba de "t" a los resultados (Tabla 3.6 y 3.7) para analizar si las diferencias observadas entre jales "viejos" y jales "nuevos", así como entre la capa superficial (costra) y la capa subyacente, eran estadísticamente significativas.

En los jales nuevos, se compararon los promedios obtenidos en cada fracción para la costra contra los de la capa subyacente. Se encontró que únicamente en la fracción recuperada con HCl, las diferencias son estadísticamente significativas. La concentración de As en la costra es mayor que en la capa subyacente. Sin embargo, se observa que la concentración de As en la fracción más disponible (soluble + adsorbida) de la costra es mayor que la de la capa subyacente, debido posiblemente a efectos de la evapotranspiración que mueve a la solución hacia la superficie y la baja densidad de las sales. Sin embargo, para confirmar este fenómeno se requiere de un análisis de mayor número de muestras, ya que la diferencia no es estadísticamente significativa.

En los jales viejos se realizó la misma comparación y se encontró que en la fracción soluble si hay diferencias significativas. En la costra es menor la concentración de As que en la capa subyacente al contrario de lo que se observó en los jales nuevos.

Esta observación permite plantear que el As en bajas concentraciones puede moverse en la solución a través de los poros y contaminar los suelos circundantes a través de las filtraciones que se observaron en la presa de jales durante los trabajos de campo, contribuyendo a la concentración de As en suelos respecto a otros elementos potencialmente tóxicos, pero menos móviles como son el Pb y Cd. Esta proposición explica los resultados reportados para suelos y jales, en relación a que hay más As total en suelos que en jales, por Fernández (2002).

Como se puede observar en la Tabla 3.3, no hay diferencias entre las concentraciones totales entre costra y capa subyacente en jales nuevos y

tampoco en jales viejos, o al comparar los promedios de las costra de jales nuevos vs jales viejos, y en las capas subyacentes de jales nuevos vs jales viejos (Tablas 3.6 y 3.7)

Tabla 3.6. Resultados de las pruebas de "t" en promedios del fraccionamiento de As (mg/kg), en la costra y capa subyacente de los jales nuevos y viejos

Núm.	"nuevos"		Diferencia estadísticamente significativa		"viejos"		Diferencia estadísticamente significativa	
	Costra(299) vs capa subyacente (300)				Costra (303) vs capa subyacente (304)			
	Fracción	calculada	estadística	Si	No	calculada	estadística	Si
H ₂ O	10.77	12.71		X	5.46	4.3	X	
NaHCO ₃	1.82	2.78		X	2.18	4.3		X
NaOH	1.19	12.71		X	2.58	12.7		X
HCl	4	2.78	X		1.27	4.3		X
HNO ₃	2.42	4.3		X	0.49	3.18		X
Totales	0.72	4.3		X	1.47	4.3		X

Al comparar los promedios obtenidos en cada fracción para la costra de los jales nuevos contra la costra de los jales viejos, se observa que, únicamente en la fracción recuperada con HCl y con HNO₃ las diferencias son estadísticamente significativas. Se recupera una mayor concentración de As con HCl en los jales viejos que en los nuevos y sucede lo contrario en el caso del HNO₃. Por otro lado, las concentraciones de As recuperadas en todas las fracciones de las capas subyacentes de los jales viejos, excepto en la de HNO₃, son mayores que en los jales nuevos. Estos resultados permiten plantear que la oxidación en la presa continúa a través del tiempo y en la costra se acumula As unido a carbonatos o a minerales solubles en HCl (1M); mientras que en la capa subyacente de los jales viejos, más rica en minerales de Fe, Al, Pb, la mayor concentración de As se recupera con NaOH (complejos de esfera interna en la superficie de oxihidróxidos de metales o coprecipitados como arseniatos de metales anfóteros)

Tabla 3.7. Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio de As (mg/Kg) en las diferentes fracciones obtenidas de las costras y capas subyacentes de los jales nuevos contra jales viejos

Núm.	nuevos" (299) vs "viejos" (303) costras		Diferencia estadísticamente significativa		"nuevos" (300) vs "viejos"(304) Capas subyacentes		Diferencia estadísticamente significativa	
	calculada	estadística	Si	No	calculada	estadística	Si	No
H ₂ O	0.19	12.71		X	17.25	4.30	X	
NaHCO ₃	0.2	3.18		X	3.08	2.78	X	
NaOH	12.58	12.71		X	23.00	12.71	X	
HCl	14.82	12.71	X		23.53	2.77	X	
HNO ₃	6.53	3.18	X		10.03	3.18	X	
Totales	1.84	4.30		X	1.67	4.30		X

No hay diferencia entre el porcentaje de la fracción soluble de los jales "nuevos", que son los recién depositados, y los jales "viejos", que ya están secos. Sin embargo, la concentración soluble de As en la capa subyacente de los jales "viejos" es significativamente diferente a la de los jales nuevos (Tabla 3.7). Varía de 1,3 mg/Kg (0,04 mg/L) en los jales nuevos a 3,7 mg/ Kg (0,12 mg/L) (Tabla 3.3) en los jales viejos, estos resultados aportan evidencias de que la arsenopirita, aunque se oxida desde el proceso de flotación, en la presa el proceso continúa.

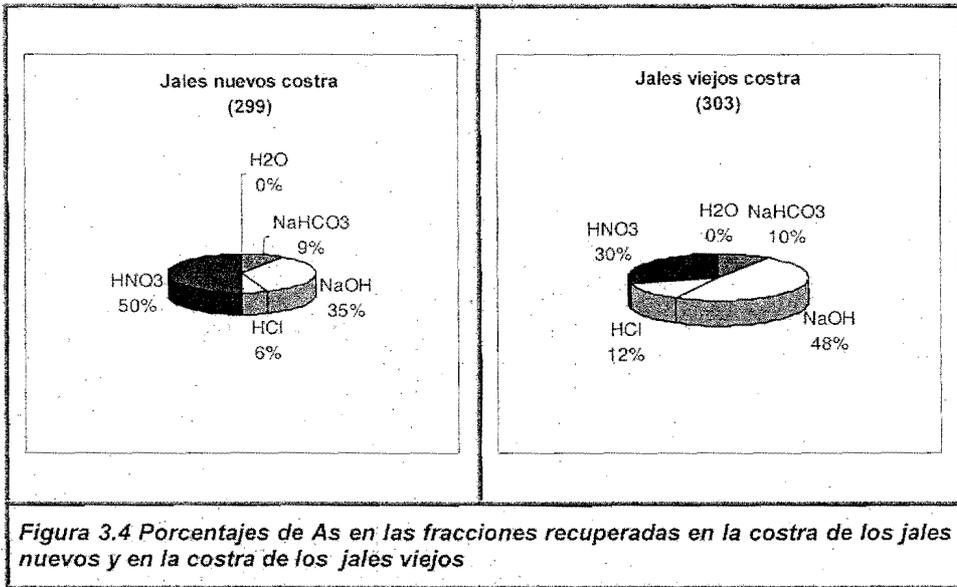


Figura 3.4 Porcentajes de As en las fracciones recuperadas en la costra de los jales nuevos y en la costra de los jales viejos

3.2.2 Metales en jales

Hierro

El Fe es muy abundante en los jales, ya que su concentración es de alrededor del 4% (3,7734.7-4,4620.1 mg/Kg) (Tabla 3.8).

En la Tabla 3.8 se muestran los valores obtenidos en la extracción secuencial para hierro. Solamente se obtuvieron señales de Fe soluble en la capa subyacente de los jales viejos, posiblemente por la presencia de óxidos de hierro coloidales ($< 0.45 \mu\text{m}$) generados durante la oxidación de la pirita. El bicarbonato de sodio libera hierro en mayor cantidad en los jales nuevos, posiblemente como consecuencia de la dispersión de coloides por la presencia de sodio. El HCl extrae una gran cantidad de hierro en todos los jales, pero en mayor cantidad en jales viejos, pero el HNO_3 recupera menos As en jales viejos que en nuevos, lo que se explica por la oxidación de la pirita a través del tiempo y la formación de óxidos de hierro como la goetita. Se puede observar que el pH de los jales viejos es menor que el de los jales nuevos. A la salida del proceso, el pH de los jales es de 12, en la presa los jales recientes presentan un valor de 9 y los jales viejos de 8 (Fernández, 2002)

No se observan diferencias significativas (Tabla 3.9) entre la costra y capa subyacente de los jales nuevos, excepto en el bicarbonato, pero posiblemente se debe a problemas analíticos, pues la σ de la concentración de hierro en la capa subyacente de los jales nuevos es muy grande (Tabla 3.8). No obstante, en las fracciones de HCl y HNO_3 de los jales viejos, si se observan diferencias significativas en las concentraciones de Fe de la costra y la capa subyacente. Estas diferencias parecen deberse a la formación de óxidos de hierro u oxihidróxidos durante la oxidación de la pirita que se concentran en la superficie

(Tabla 3.9).

Tabla 3.8 Hierro en las fracciones obtenidas en jales (mg/Kg)

n=3 Núm.	"nuevos" (*)				"viejos" (**)			
	299 costra (0-1.5cm)		300 capa subyacente (1.5-15cm)		303 costra (0-1.5cm)		304 capa subyacente (1.5-15cm)	
Fracción	Promedio	σ	Promedio	σ	Promedio	σ	Promedio	σ
H ₂ O	ND		ND		ND		0.6	0.2
NaHCO ₃	92.9	0.9	97.8	51.3	70.9	2.0	68.7	1.1
NaOH	ND		0.1	0.2	0.4		0.5	
HCl	12742.5	352.4	12928.1	224.8	16433.2	222.5	16074.1	514.4
HNO ₃	34285.1	622.4	34679.6	571.4	30233.6	431.1	26752.6	546.8
Suma	47120.5		47705.6		46738.1		42896.5	
Total	37734.7		39609.1		44620.1		38395.5	
% Recuperación	124.9		120.4		104.7		111.7	

ND por debajo del límite de detección.

*En la muestra 300 las concentraciones se encuentran por debajo del límite de detección.

Tabla 3.9 Resultados de las pruebas de "t" en promedios del fraccionamiento de Fe (mg/Kg), en la costra y capa subyacente de los jales nuevos y viejos

n=3 Núm.	"nuevos" (*)				"viejos" (**)			
	Costra(299) vs capa subyacente(300)		Diferencia estadísticamente significativa		Costra (303) vs capa subyacente(304)		Diferencia estadísticamente significativa	
Fracción	Calculada	Estadística	Si	No	Calculada	Estadística	Si	No
H ₂ O	*	*			3.48	4.30		X
NaHCO ₃	4.42	4.30	X		1.35	4.30		X
NaOH	*	*			0.15	12.71		X
HCl	0.77	2.78		X	17.18	4.30	X	
HNO ₃	0.81	2.78		X	7.93	3.18	X	
Totales	0.2	4.30		X	2.02	12.71		X

**concentraciones < al L.D.

Los datos de la Tabla 3.10 también indican que la concentración de Fe en las fracciones de bicarbonato, y HNO_3 es mayor en jales nuevos, ya sea en la costra o en la capa subyacente; posiblemente por la dispersión de coloides que generan los bicarbonatos de sodio y por que, como ya se ha comentado, en los jales nuevos hay más arsenopirita y piritas que en los jales viejos (oxidados). Estas diferencias no son tan claras entre la costra y capas subyacentes de cada tipo de jales (Figura 3.5).

La concentración de Fe aumenta en la los jales viejos en la fracción de HCl (producto de la oxidación), de la costra y la capa subyacente, respecto a los jales nuevos (Tabla 3.10 y Figura 3.5).

La tendencia en el aumento en las concentraciones de Fe en moles extraídas con HCl en los jales viejos respecto a los jales nuevos es similar a la observada para el As. Sin embargo la cantidad de Fe es muy superior a la de As, posiblemente porque hay más pirita que arsenopirita o As en piritas. También la tendencia a disminuir del Fe extraído con HNO_3 , es similar en el caso del As (Tabla 3.11).

Tabla 3.10. Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio de Fe (mg/Kg) en las diferentes fracciones obtenidas de las costras y capas subyacentes de los jales nuevos contra jales viejos

Núm.	Costra jales nuevos (299) vs costra jales viejos (303)		Diferencia estadísticamente significativa		Capa subyacente jales viejos (300) vs capa subyacente jales viejos (304)		Diferencia estadísticamente significativa	
	Calculada	Estadística	Si	No	calculada	estadística	Si	No
H ₂ O	10.90	12.71		X	*	*		
NaHCO ₃	13.76	12.71	X		24.88	4.30	X	
NaOH	**	**			**	**		
HCl	12.83	3.18	X		9.71	3.18	X	
HNO ₃	7.84	3.18	X		17.36	2.78	X	
Totales	0.68	4.30		X	0.65	4.30		X

*En jales nuevos 300 las concentraciones se encuentran por debajo del límite de detección

**No hay concentraciones de Fe en jales nuevos en la fracción de NaOH

Tabla 3.11 Tendencias en las diferencias encontradas de As y Fe en jales viejos respecto a jales nuevos

Fracción	[As _{costra jales viejos}] - [As _{costra jales nuevos}]	Fe _{costra jales viejos} - [Fe _{costra jales nuevos}]	[As _{subsup. jales viejos}] - [As _{subsup. jales nuevos}]	[Fe _{subsup. jales viejos}] - [Fe _{subsup. jales nuevos}]
HCl	2.35	67.1	2.82	57.2
HNO ₃	-8.75	-73.66	-11.68	-144.13

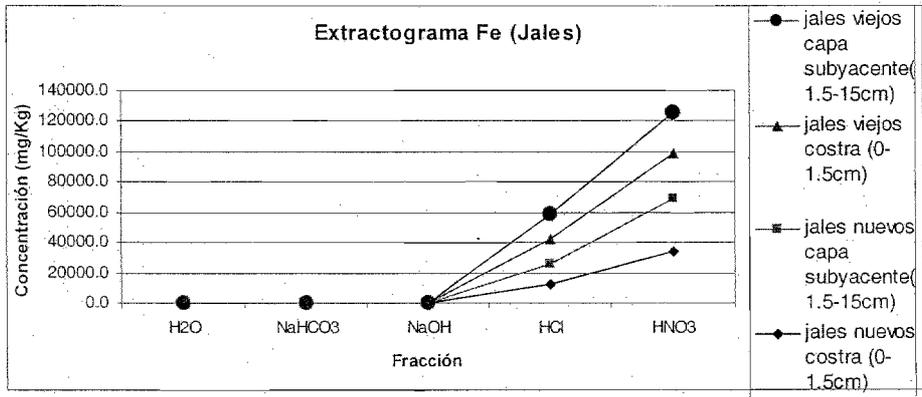


Figura 3.5 Comparación de las concentraciones de Fe recuperadas en las fracciones en jales

Al en jales

Las altas concentraciones de Al en todas las fracciones, pero especialmente en la de H₂O y NaHCO₃ se pueden deber a la presencia de grandes concentraciones de coloides < 45 μm; ya que la concentración de Al es mucho mayor la esperada al pH de la extracción en agua después de 16 horas (pH 6.63-6.85, Tabla 3.13). En el caso del NaHCO₃ y NaOH, la extracción de coloides de Al posiblemente está relacionada al efecto del sodio, que puede funcionar como un dispersante del particulado fino.

Tabla 3.12 Aluminio en las fracciones obtenidas en jales (mg/Kg)

n =3 Núm.	"nuevos"				"viejos"			
	299 costra (0-1.5cm)		300 capa subyacente (1.5-15cm)		303 costra (0-1.5cm)		304 capa subyacente (1.5-15cm)	
Fracción	Promedio	σ .	Promedio	σ .	Promedio	σ	Promedio	σ
H ₂ O	174.5	29.7	268.2	15.01	331.7	50.9	413	6.15
NaHCO ₃	670	5.5	1.7	1.72	60.2	32.3	94.7	35.78
NaOH	339.7	0.04	355.3	3.69	370.51	0.03	355.6	1.93
HCl	4490.6	175	4788.4	140	6303.6	107.5	5556.43	66.93
HNO ₃	15907.3	597	16073.4	1674	21043.7	3487	15913.6	598.69
Suma	21582.1		21487		28109.71		22333.33	
Total	18377.8		20992.6		23862.5		18657.9	
% Recuperación	117.44		102.36		117.80		119.70	

La mayor parte del Al se recupera en las fracciones del HCl y HNO₃ (Tabla 3.12 y Figura 3.6) ya que el primero disuelve hidróxidos y óxidos de Al y el segundo ataca a minerales más resistentes como son las arcillas presentes en los jales (albita, caolinita, illita-sericita, clorita, ilmenita. El % de arcilla en la costra de los jales viejos es de 42% y en la capa subsuperficial es de 22%, mientras que en los jales nuevos es del 16% (datos proporcionados por la mina).

De acuerdo a los resultados de este estudio, hay más Al en las capas subyacentes que en la costra de los jales nuevos, mientras que en los jales viejos la tendencia es opuesta. Se puede concluir que en la costra de los jales nuevos (húmedos) hay menos arcilla que en la capa subyacente, pero en los jales viejos ocurre lo contrario y se concentran en la costra Al (arcillas) y Fe (óxidos), como se observa en la Figura 3.7. Las tendencias del Al y Fe durante la extracción en todas las fracciones son similares (Figura 3.7), sin embargo en el caso del Fe hay mayor

diferencia en la fracción del HNO_3 , entre jales nuevos y viejos debido a la oxidación de la pirita y arsenopirita, lo cual no sucede con el Al.

Tabla 3.13 Valores promedio de pH y conductividad eléctrica (Ce) (mS/cm.) en las soluciones extractantes de los jales

Núm. n=3	"nuevos"				"viejos"			
	299		300		303		304	
	(0-1.5cm)		(1.5-15cm)		(0-1.5cm)		(1.5-15cm)	
Fracción	pH	CE (mS/cm)	pH	CE (mS/cm)	pH	CE (mS/cm)	pH	CE (mS/cm)
H_2O	6.63	0.96	6.81	0.46	6.78	0.83	6.85	61
NaHCO_3	9.41	21.65	9.58	21.45	9.69	21.40	9.58	21.45
NaOH	13.40	19.80	13.32	19.60	13.35	19.80	13.41	19.65
HCl	1		1		1		1	
HNO_3	1		1		1		1	

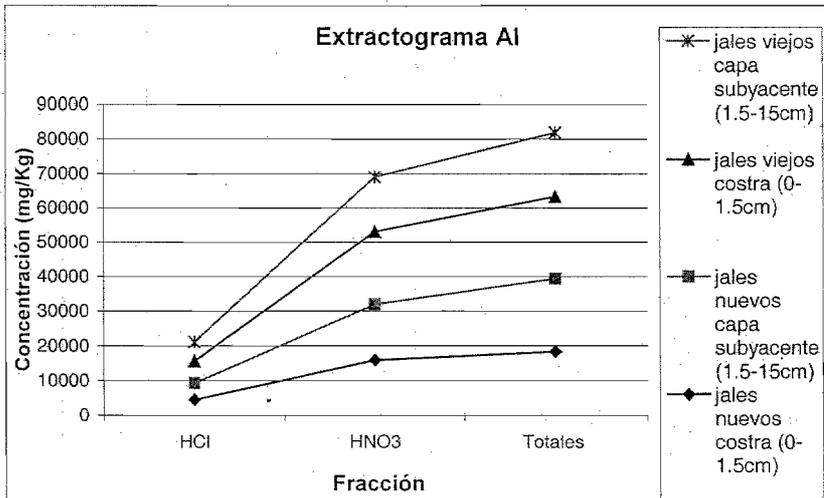


Figura 3.6 Concentración de Al (mg/kg) en jales(fracción HCl, HNO_3 y totales)

Tabla 3.14 Resultados de las pruebas de "t" en promedios del fraccionamiento de Al (mg/Kg), en la costra y capa subyacente de los jales nuevos y viejos

n=3 Núm.	"nuevos"				"viejos"			
	Costra(299) vs capa subyacente(300)		Diferencia estadísticamente significativa		Costra (303) vs capa subyacente(304)		Diferencia estadísticamente significativa	
	Calculada	Estadística	Si	No	Calculada	Estadística	Si	No
H ₂ O	3.99	4.30		X	2.24	4.30		X
NaHCO ₃	162.3	4.30	X		1.01	4.30		X
NaOH	5.98	4.30	X		9.80	4.30	X	
HCl	0.11	3.18		X	9.90	3.18	X	
HNO ₃	0.16	3.18		X	1.80	12.71		X
Totales	0.78	4.30		X	1.96	4.30		X

Tabla 3.15 . Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio de Al (mg/Kg) en las diferentes fracciones obtenidas de las costras y capas subyacentes de los jales nuevos contra jales viejos

Núm	Costra jales nuevos (299) vs costra jales viejos (303)		Diferencia estadísticamente significativa		Capa subyacente jale viejos (300) vs capa subyacente jales viejos (304)		Diferencia estadísticamente significativa	
	Calculada	Estadística	Si	No	calculada	Estadística	Si	No
H ₂ O	3.77	4.30		X	12.63	4.30	X	
NaHCO ₃	26.32	12.71	X		3.67	4.30		X
NaOH	37.59	4.30	X		0.12	4.30		X
HCl	12.76	3.18	X		8.59	3.18	X	
HNO ₃	2.39	3.18		X	0.16	2.78		X
Totales	2.26	4.30	X		0.40	12.71		X

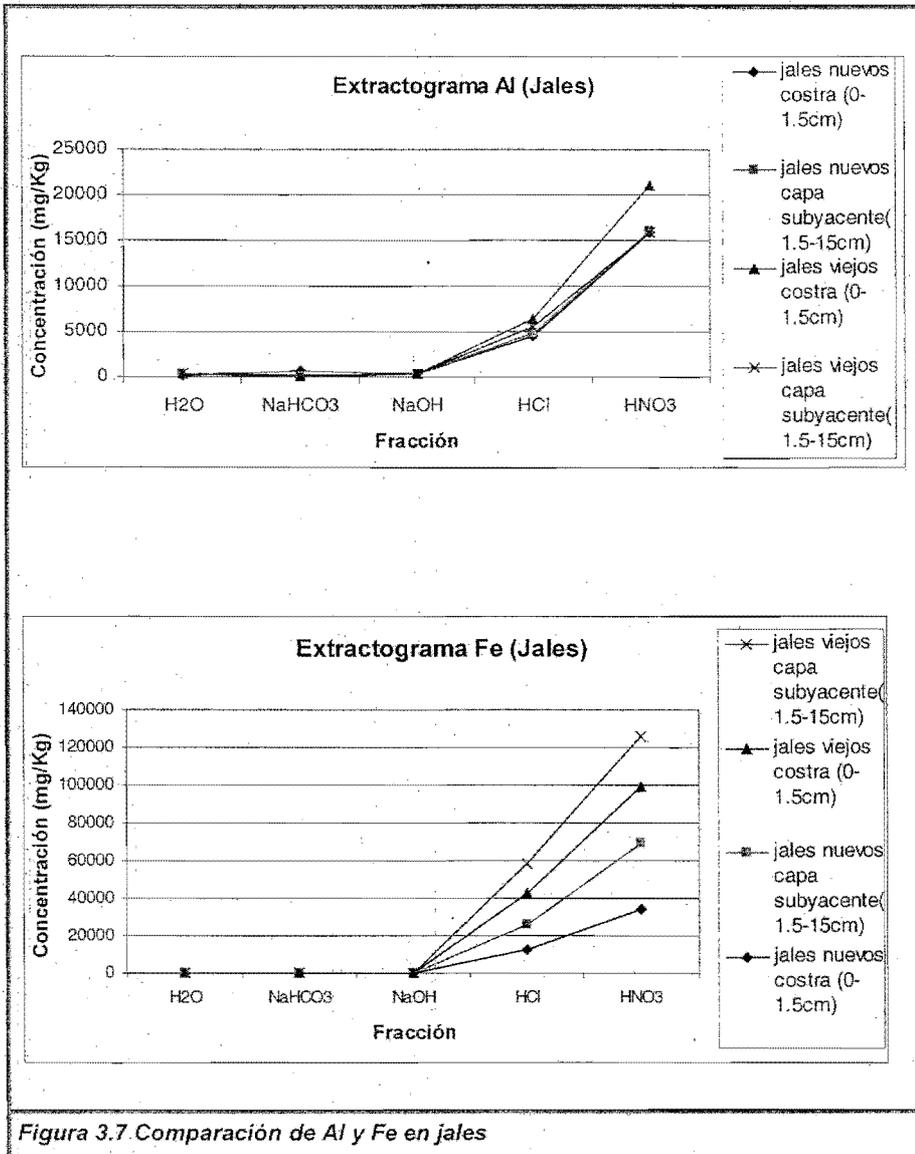


Figura 3.7. Comparación de Al y Fe en jales

Cd en jales

Las concentraciones de Cd encontradas en jales (Tabla 3.16) son poco significativas respecto a las concentraciones de otros EPT, ya que la cantidad recuperada durante las extracciones varían de 6.8 a 7.6 mg/Kg en jales nuevos y de 46.5 a 49.3 mg/Kg, en jales viejos. Todo el Cd se libera en la fracción de HCl, aunque hay diferencias entre lo recuperado durante el fraccionamiento y lo obtenido en la digestión con HNO₃, posiblemente por interferencias de matriz (por ejemplo del HCl) (Figura 3.8). El Cd se encuentra como minerales solubles en HCl, posiblemente en forma de óxidos, o sulfatos. Se puede observar que la concentración en jales viejos es mucho más alta que en jales nuevos, posiblemente porque en los jales nuevos hay minerales primarios que no son atacados ni con HCl ni con HNO₃, mientras que en los viejos, por efecto de la oxidación, se forman compuestos solubles en HCl; aunque también podría deberse a un fenómeno de concentración de los elementos que forman compuestos poco solubles, por transporte de los más móviles.

Tabla 3.16 Cadmio en las fracciones obtenidas en jales (mg/Kg)

n=3 Núm.	"nuevos"				"viejos"			
	299 costra (0-1.5cm)		300 capa subyacente (1.5-15cm)		303 costra (0-1.5cm)		304 capa subyacente (1.5-15cm)	
Fracción	Promedio	σ	Promedio	σ	Promedio	σ	Promedio	σ
H ₂ O	ND		ND		ND		ND	
NaHCO ₃	ND		ND		ND		ND	
NaOH	ND		ND		ND		ND	
HCl	6.8	0.23	7.6	0.31	46.5	1.4	49.3	1.23
HNO ₃	ND		0		0		2	
Suma	6.8		7.6		46.5		51.3	
Total	9.3		10.4		53.8		56.9	
% Recuperación	73.12		73.08		86.43		90.16	

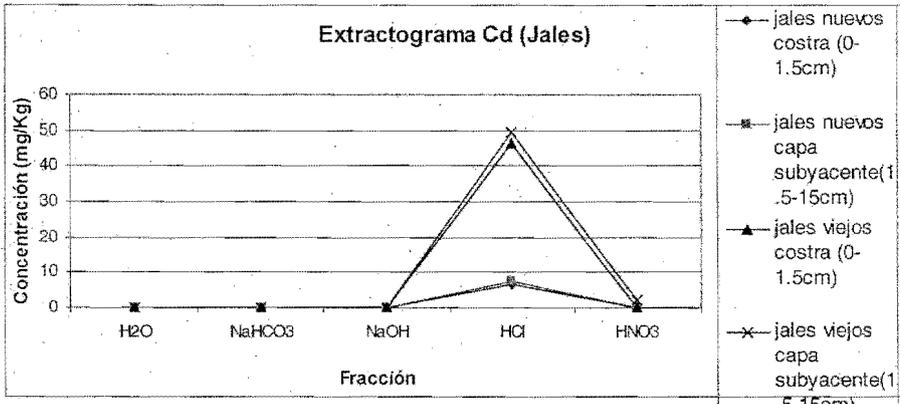


Figura 3.8 Concentración de Cd en las diferentes fracciones obtenidas en los jales

Pb en jales

En la Tabla 3.17 y en la Figura 3.9, se observa que la máxima concentración en jales de Pb se obtuvo en la fracción de HCl, pero en contra de lo esperado se recupera parte en la fracción de NaHCO₃, posiblemente por que los carbonatos, óxidos e hidróxidos de este elemento son solubles en álcalis. Sin embargo, en NaOH la recuperación de Pb es muy baja, posiblemente porque la mayor parte del plomo se encuentra como un mineral soluble en HCl que no pueden ser sulfatos de plomo como podría esperarse en un ambiente rico en este anión (jales secos = 800 mg SO₄⁻²/kg_{suelo} y jales nuevos = 560 mg SO₄⁻²/kg_{suelo}) ya que la anglesita (sulfato de plomo) es insoluble en ácidos excepto sulfúrico. Posiblemente los sulfatos quedan en la fracción residual y el plomo que se extrae con HCl y HNO₃ no procede de minerales "puros" sino de soluciones sólidas (amorfas) que presentan solubilidades específicas.

Tabla 3.17 Plomo en las fracciones obtenidas en jales (mg/Kg)

n =3 Núm.	"nuevos"				"viejos"			
	299 costra (0-1.5cm)		300 capa subyacente (1.5-15cm)		303 costra (0-1.5cm)		304 capa subyacente (1.5-15cm)	
	Promedio	σ	Promedio	σ	Promedio	σ	Promedio	σ
H ₂ O	ND		ND		ND		ND	
NaHCO ₃	224.1	4.1	198.1	0.44	204.7	0.8	174.5	2.77
NaOH	10.2	1.6	10.1	3	0		0	
HCl	1513.2	13.1	1451.8	182.7	3028.5	174.1	2645.2	195.8
HNO ₃	62.2	47.8	43.3	26.67	189.1	5.3	189.1	7.5
Suma	1809.7		1703.3		3422.3		3008.8	
Total	1703.05		1933.17		3380.99		2708.3	
% Recuperación	106.26		88.11		101.22		111.10	

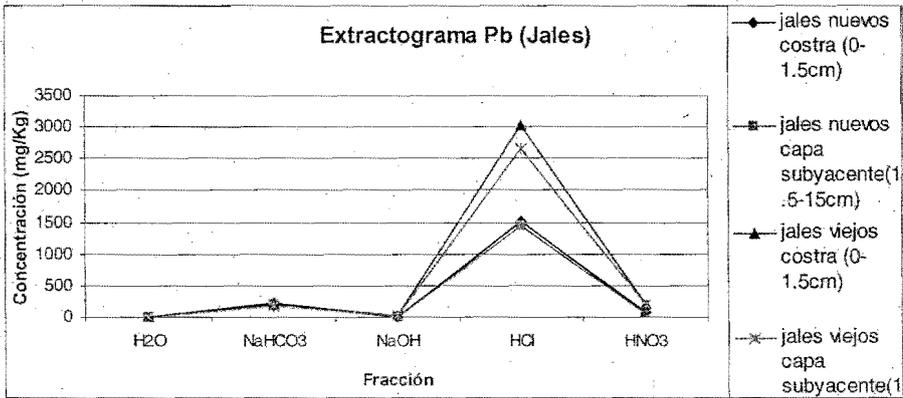


Figura 3.9 Comportamiento de Pb en jales

El Pb se libera con NaHCO₃ al igual que en el caso del Fe y Zn, y en menor cantidad con NaOH. Los mecanismos responsables de que haya Pb disponible

en medio básico pueden ser la dispersión de coloides precipitados durante la flotación y/o transporte de jales (como hidróxidos, arseniatos, carbonatos, etc.), la formación de plumbitos o la liberación de plumbitos (formados durante la flotación a $\text{pH} \leq 13$) adsorbidos en superficies de sólidos (Figura 3.9).

La fracción que libera mayor cantidad de plomo es la de HCl (Tabla 3.17). Se encontró una diferencia significativa al comparar las concentraciones de Pb entre jales nuevos y jales viejos (Tabla 3.19). Estos resultados indican que el Pb está formando compuestos solubles en HCl y no solubles en NaOH. Los compuestos posibles son sulfuros no oxidados, pero el hecho de que se liberen mayores concentraciones en los jales viejos que nuevos hace difícil pensar en que todo el Pb proviene de estos minerales, pues al contrario de lo que sucede, se liberaría mayor cantidad de Pb en los jales nuevos (menos oxidados) que en los viejos (más oxidados). Los compuestos de Pb que se forman por la oxidación de los sulfuros son los sulfatos (sin embargo, la solubilidad del sulfato de plomo es de 42.5 mg/L y solamente son solubles en ácido sulfúrico), los cuales tienden a transformarse a carbonatos a pH 8-9 y formar a mayor alcalinidad plumbitos. Es posible que durante la flotación no solamente se formen plumbitos como se mencionó en el anterior párrafo, sino también xantatos de plomo, que en cantidades vestigiales llegan a la presa de jales. Asimismo, es posible que haya huellas de plumbito-xantatos ya que de acuerdo a Fusternau (1985), a pH de alrededor de 11, la galena se deprime debido a la formación de $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ en la superficie del xantato. Algunos de estos compuestos o soluciones sólidas pueden ser solubles en HCl.

Tabla 3.18 Resultados de las pruebas de "t" en promedios del fraccionamiento de Pb (mg/Kg), en la costra y capa subyacente de los jales nuevos y viejos

Fracción	"nuevos"				"viejos"			
	Costra(299) vs capa subyacente(300)		Diferencia estadísticamente significativa		Costra (303) vs capa subyacente(304)		Diferencia estadísticamente significativa	
	Calculada	Estadística	Si	No	Calculada	Estadística	Si	No
NaHCO ₃	8.84	4.30	X		14.83	12.71	X	
NaOH	0.07	4.30		X	1.88	4.30		X
HCl	0.58	2.78		X	2.94	3.18		X
HNO ₃	0.59	3.18		X	0.00	3.18		X
Totales	0.49	12.71		X	3.58	12.71		X

Tabla 3.19 Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio de Pb (mg/Kg) en las diferentes fracciones obtenidas de las costras y capas subyacentes de los jales nuevos contra jales viejos

Fracción	Costra jales nuevos (299) vs costra jales viejos (303)		Diferencia estadísticamente significativa		Capa subyacente jales viejos (300) vs capa subyacente jales viejos (304)		Diferencia estadísticamente significativa	
	Calculada	Estadística	Si	No	calculada	estadística	Si	No
	NaHCO ₃	6.58	4.30	X		12.06	12.71	
NaOH	11.98	12.71		X	0.90	12.71		X
HCl	18.63	3.18	X		7.72	2.78	X	
HNO ₃	3.59	4.30		X	3.16	4.30		X
Totales	28.77	4.30	X		5.50	4.30	X	

Zinc

En la Tabla 3.20 se presentan los valores obtenidos para Zn en jales. La mayor fracción del Zn total se obtuvo en HCl. La concentración de Zn que se obtiene en fracción de NaHCO₃, al igual que en el caso del Pb puede provenir de la dispersión de los coloides formados durante la flotación (el Zn es anfótero) o

por disolución parcial en medio básico de los minerales del Zn. Con el tiempo la esferalita (soluble en agua 0.65 mg/L), se transforma a sulfatos, y dependiendo del pH en carbonatos, óxidos e hidróxidos que son relativamente más solubles (van del orden de $10E^{-2}$ - $10E^{-3}$ M equivalente a 65.37 mg/L). Esto explica el que la fracción recuperada con HCl sea mayor en jales viejos que nuevos (Figura 3.10).

En la Tabla 3.21 y 3.22 se muestra el análisis estadístico para jales, en jales nuevos no hay diferencia en las concentraciones presentes en costra y capa subyacente, en cambio en jales viejos si hay una diferencia significativa presentándose una mayor concentración en la capa subyacente, Al comparar la costra de jales viejos 3033-3227 (mg/Kg) contra la costra de los jales nuevos 855-892 (mg/Kg) (Tabla 3.20), se observa una diferencia significativa al igual que al comparar la capa subyacente.

En los jales "viejos" más oxidados, los minerales de Zn son más sensibles al ataque con HCl, e inclusive al de NaOH y NaHCO_3 . Esto permite suponer que se forman carbonatos u óxidos.

Tabla 3.20 Zinc en las fracciones obtenidas en jales (mg/Kg)

n =3 Núm.	"nuevos"				"viejos"			
	299 costra (0-1.5cm)		300 capa subyacente (1.5-15cm)		303 costra (0-1.5cm)		304 capa subyacente (1.5-15cm)	
Fracción	Promedio	σ	Promedio	σ	Promedio	σ	Promedio	σ
H ₂ O	ND		ND		ND		ND	
NaHCO ₃	3	0.38	4.3	0.11	16.4	0.72	26	0.14
NaOH	9.7	0.19	11.9	0.35	40.46		53.4	0.38
HCl	556.3	12.6	577.8	38.81	2590		2672.2	109.14
HNO ₃	332.11	1.32	319.7	43.47	390.8	10	548.4	170
Suma	901.11		913.7		3037.66		3300	
Total	892.6		855.9		3033.5		3227.7	
% Recuperación	100.95		106.75		100.14		102.24	

Tabla 3.21 Resultados de las pruebas de "t" en promedios del fraccionamiento de Zn (mg/Kg), en la costra y capa subyacente de los jales nuevos y viejos

n=3 Núm.	"nuevos"				"viejos"			
	Costra(299) vs capa subyacente(300)		Diferencia estadísticamente significativa		Costra (303) vs capa subyacente(304)		Diferencia estadísticamente significativa	
Fracción	Calculada	Estadística	Si	No	Calculada	Estadística	Si	No
NaHCO ₃	4.68	4.30	X		18.39	4.30	X	
NaOH	7.94	4.30	X		46.54	12.71	X	
HCl	0.1	2.78		X	1.44	4.30		X
HNO ₃	0.49	4.30		X	1.24	3.18		X
Totales	0.41	12.71		X	6.30	4.30	X	

En la fracción de agua no se detecto Zn

Tabla 3.22 Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio de Zn (mg/Kg) en las diferentes fracciones obtenidas de las costras y capas subyacentes de los jales nuevos contra jales viejos

Núm.	Costra jales nuevos (299) vs costra jales viejos (303)		Diferencia estadísticamente significativa		Capa subyacente jales viejos (300) vs capa subyacente jales viejos (304)		Diferencia estadísticamente significativa	
	Calculada	Estadística	Si	No	calculada	Estadística	Si	No
NaHCO ₃	23.37	4.30	X		174.87	4.30	X	
NaOH	211.94	4.30	X		111.99	4.30	X	
HCl	79.21	4.30	X		24.51	12.71	X	
HNO ₃	10.94	3.18	X		2.26	4.30		X
Totales	451.57	4.30	X		51.40	4.30	X	

En la fracción de agua no se detecto Zn

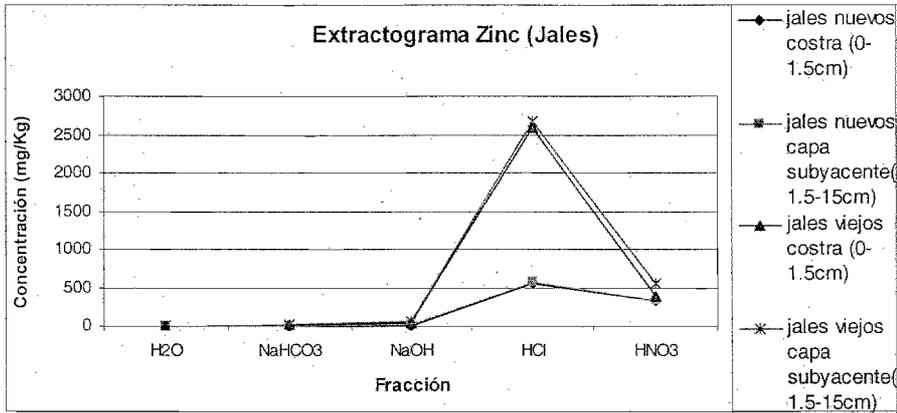


Figura 3.10 Comportamiento de Zn en jales

Manganeso.

En la Tabla 3.23 se observa que el Mn no se encuentra en formas fácilmente disponibles, ya que no se extrajo en la fracción de H₂O, NaHCO₃ y NaOH. Todo el manganeso de jales nuevos y viejos se recupera con HCl y HNO₃ ya que está como MnO₂ (datos proporcionados por la mina). Sin embargo, en los jales nuevos se recupera más Mn con HCl que con HNO₃ y en los viejos la proporción es similar (Fig. 3.11). En la Figura 3.12 se muestra que en los jales viejos se obtiene alrededor del 50% de Mn en la fracción con HCl, mientras que en los jales nuevos y suelos alrededor del 67 % del total (diferencia estadísticamente significativa), lo que permite suponer que a través del tiempo, los coloides reprecipitados durante el proceso de flotación y transporte a la mina se empiezan a transformar a minerales más resistentes y estables (Tabla 3.24 y 3.25).

Tabla 3.23 Manganeso en las fracciones obtenidas en jales (mg/Kg)

n =3 Núm.	"nuevos"				"viejos"			
	299 costra (0-1.5cm)		300 capa subyacente (1.5-15cm)		303 costra (0-1.5cm)		304 capa subyacente (1.5-15cm)	
n=3	Promedio	σ	Promedio	σ	Promedio	σ	Promedio	σ
H ₂ O	ND		ND		ND		ND	
NaHCO ₃	ND		ND		ND		2.5	
NaOH	ND		ND		ND		ND	
HCl	1450.8	7.89	1648.4	5.33	1074.5	6.21	828.9	10.05
HNO ₃	954.4	11.1	829.9	9.5	1009.7	8.88	885.3	6.75
Suma	2405.2		2478.3		2084.2		1716.7	
Total	2104.7		2137.6		1899.1		1635.1	
%								
Recuperación	114.28		115.94		109.75		104.99	

No se detectó Mn en la fracción de agua

Tabla 3.24 Resultados de las pruebas de "t" en promedios del fraccionamiento de Mn (mg/Kg), en la costra y capa subyacente de los jales nuevos y viejos

n=3 Núm	"nuevos"				"viejos"			
	Costra(299) vs capa subyacente(300)		Diferencia estadística mente significativa		Costra (303) vs capa subyacente(304)		Diferencia estadística mente significativa	
Fracción	Calculada	Estadística	Si	No	Calculada	Estadística	Si	No
HCl	3.35	3.18	X		7.37	4.30	X	
HNO ₃	1.89	4.30		X	3.19	3.18	X	
Totales	0.23	4.30		X	3.12	4.30		X

Tabla 3.25 Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio de Mn (mg/Kg) en las diferentes fracciones obtenidas de las costras y capas subyacentes de los jales nuevos contra jales viejos

n=3	Costra jales nuevos (299) vs costra jales viejos (303)		Diferencia estadísticamente significativa		Capa subyacente jales viejos (300) vs capa subyacente jales viejos (304)		Diferencia estadísticamente significativa	
	Calculada	Estadística	Si	No	Calculada	Estadística	Si	No
NaHCO ₃	21.52	4.30	X		15.42	12.71		X
HCl	6.94	4.30	X		15.42	3.18		X
HNO ₃	0.65	3.18		X	1.60	2.78		X
Totales	1.49	4.30		X	3.61	4.30		X

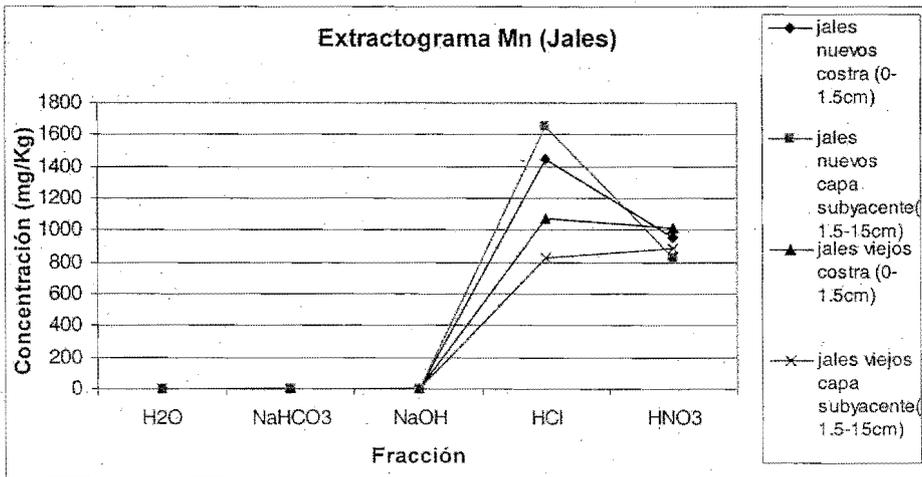
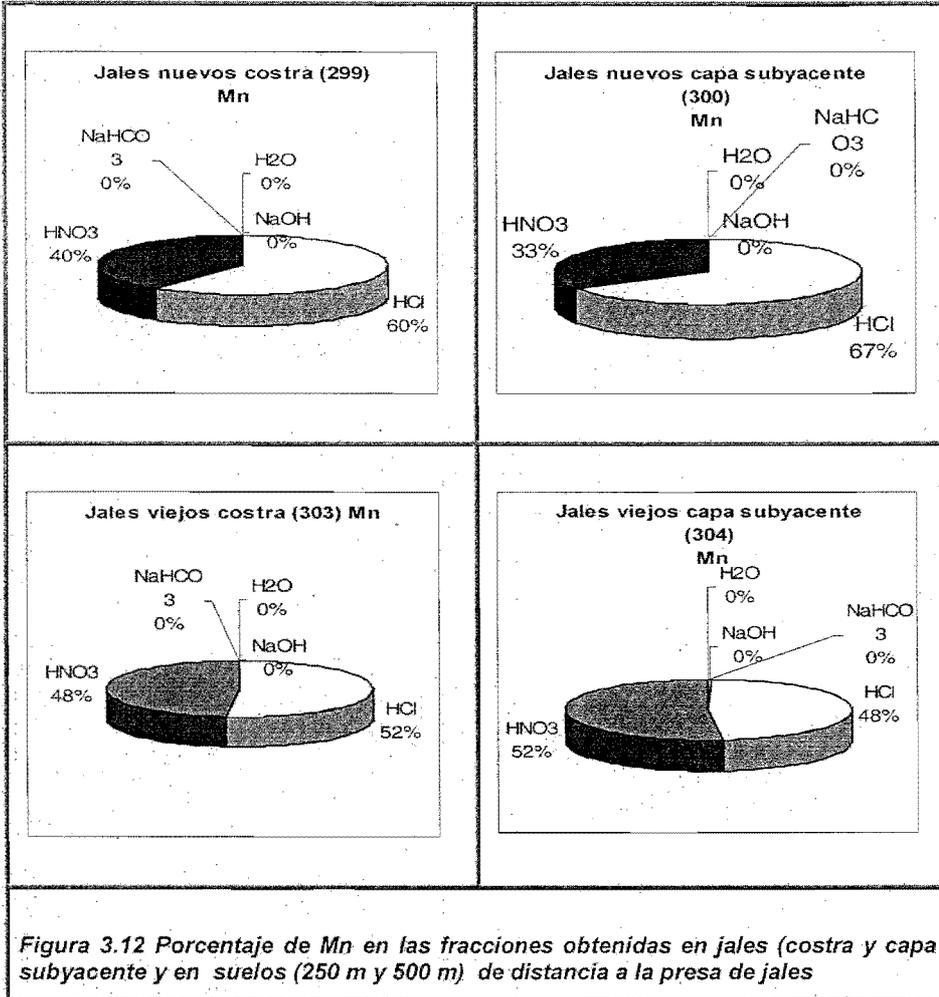


Figura 3.11 Comportamiento de Mn en jales



3.2.3 As en suelos

En suelos aproximadamente el 70% del As_{total} se recuperó con HNO_3 (digestión en horno de microondas) y el resto se recuperó en las otras fracciones; con $NaOH$ se recuperan entre 11-13%, mientras que en los jales la recuperación con HNO_3 varía de 30 a 50%, y la recuperación con $NaOH$ sube hasta un 48% (Figura 3.13).

El comportamiento de los suelos a 250 m y a 500 m es similar, únicamente se distinguen en que el As total que es mayor entre menor es la distancia a la presa de jales (Figura 3.13) y que la fracción recuperada con $NaHCO_3$ es ligeramente mayor en los suelos cercanos (250 m), pues de 0,46% aumenta hasta 7,46% (Tabla 3.26)

Tabla 3.26 Porcentajes de As_{total} en suelos

Conc. (%)	771 suelos 250 m.	772 suelos 500m
	Promedio	Promedio
H_2O	0.12	0.16
$NaHCO_3$	7.46	0.46
$NaOH$	11.40	13.06
HCl	9.50	9.77
HNO_3	71.52	76.56
Totales	100	100

El hecho de que la fracción recuperada con $NaOH$ sea menor en los suelos que en los jales y la fracción recuperada con HNO_3 sea mayor, permite suponer que en los suelos se forman minerales secundarios más estables. Posiblemente el As sorbido (complejos de esfera externa e interna) se transforma a compuestos secundarios que contienen arseniatos (Tablas 3.26 y 3.27).

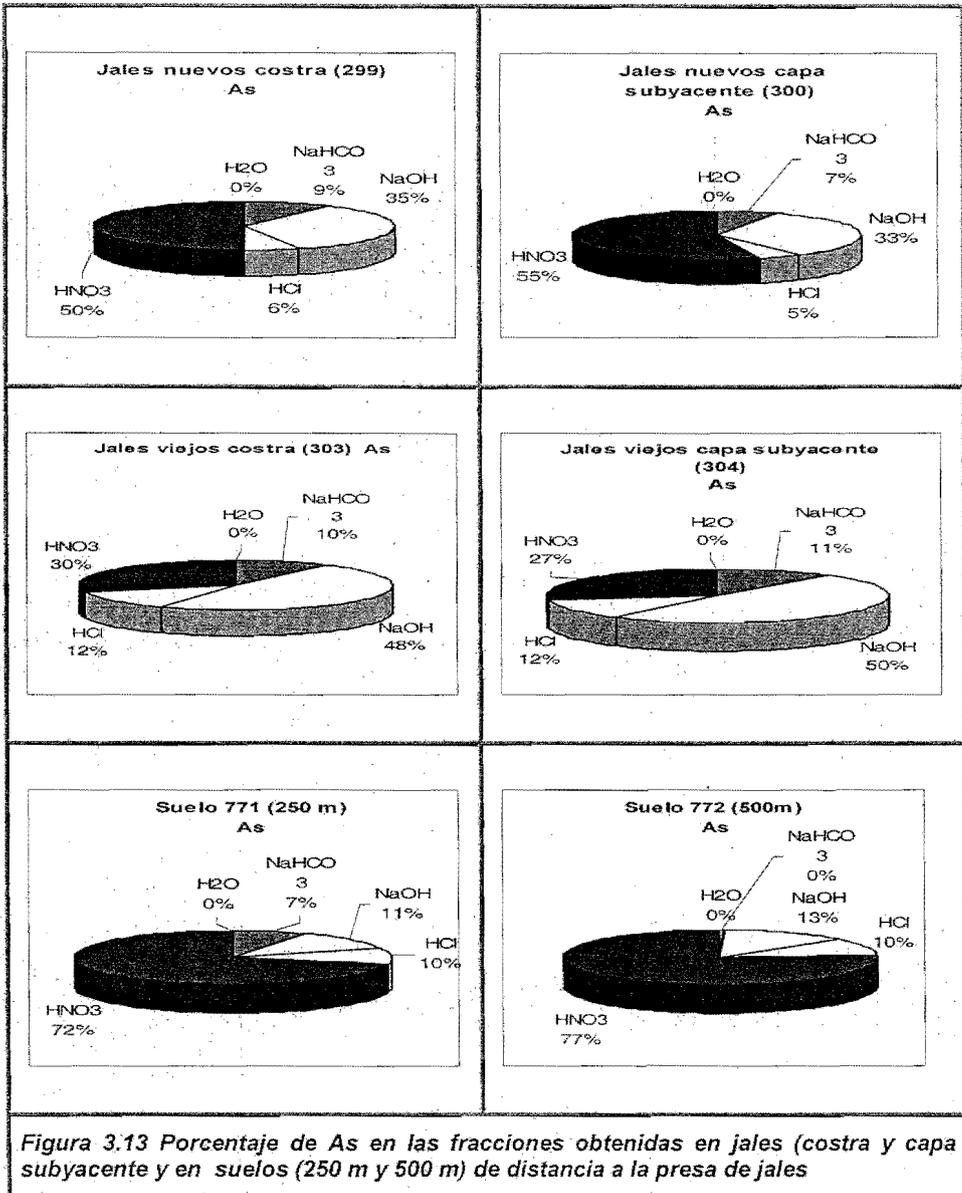


Figura 3.13 Porcentaje de As en las fracciones obtenidas en jales (costra y capa subyacente y en suelos (250 m y 500 m) de distancia a la presa de jales

La concentración de As en suelos recuperada con agua es de alrededor de 3 mg/Kg lo que equivale a 0.1 mg/L, que no representa un riesgo para el ambiente. Sin embargo, si el suelo se satura con agua por efecto de la lluvia y el $\text{pH} + \text{pe} < 7$, (Sadiq, 1995); el As(V) pasa As(III) que se adsorbe en mucho menor proporción que los arseniatos, por lo que es más móvil. Además, la arsenopirita dispersada de la presa de jales se puede oxidar en los suelos húmedos pues no contienen carbonatos (pH menor de 8) y formar drenaje ácido. Cuando las condiciones reductoras permanecen por mucho tiempo se forman sulfuros de arsénico que son muy insolubles.

Tabla 3.27 Concentraciones promedio As_{total} (mg/Kg) en suelos

Conc. mg/kg	771 suelos 250 m.		772 suelos 500m	
	Promedio	σ	Promedio	σ
H ₂ O	3.22	0.14	2.7	0.08
NaHCO ₃	199.80	3.3	7.9	0.11
NaOH	305.33	1.78	226.5	6.76
HCl	254.60	13.24	169.5	7.08
HNO ₃	1915.70	207.1	1328	227.41
Suma	2678.65		1734.6	
Totales	2511.3		1770.1	
% Recuperación	106.66		97.99	

σ : Desviación estándar

En el análisis estadístico (Tabla 3.28) de los suelos se refleja que existen diferencias significativas entre las concentraciones de As en el suelo que se encuentra a 250 m comparado con el suelo que se encuentra a 500 m de distancia de la presa de jales. La concentración de As en el suelo más cercano a la presa es mayor lo que indica que la erosión eólica es un importante factor de dispersión de

partículas sólidas de la presa de jales (Tabla 3.26).

Tabla 3.28 Resultados de las pruebas de " t " en valores promedios del fraccionamiento de As (mg/Kg) de suelos 771 vs 772

Fracción	" t " ($\alpha=0.05$)		Diferencia estadísticamente significativa	
	calculada	estadística	Si	No
H ₂ O	4.81	4.30	X	
NaHCO ₃	8.14	4.30	X	
NaOH	15.95	12.71	X	
HCl	9.83	2.78	X	
HNO ₃	3.31	2.78	X	
Totales	9.84	4.30	X	

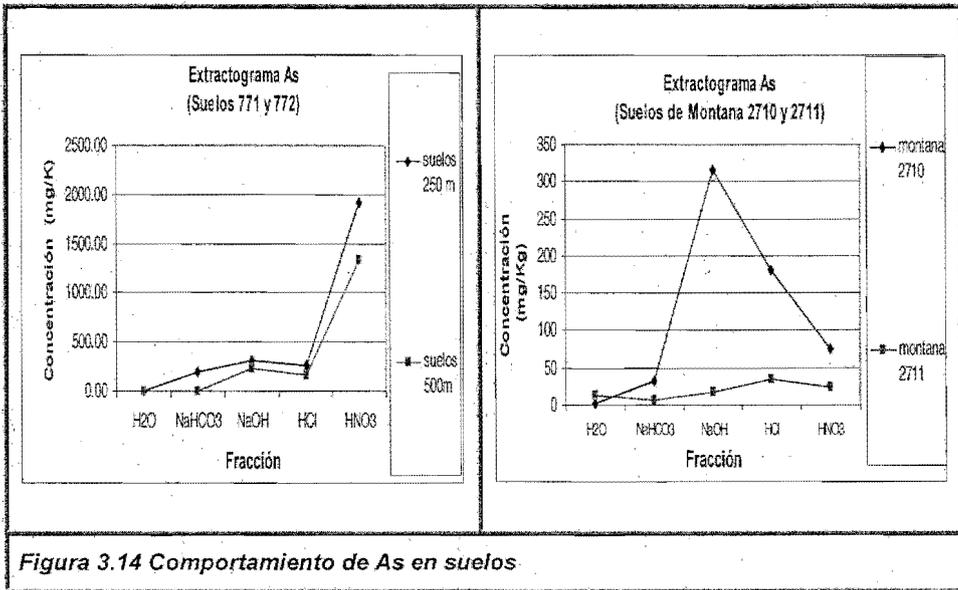


Figura 3.14 Comportamiento de As en suelos

En la Tabla 3.29 se observa que los pH de las fracciones de H₂O y NaHCO₃ son más altos en los suelos estudiados que en los estándares, ya que contienen bicarbonatos y posiblemente sulfatos.

Tabla 3.29 Valores promedio de pH en las fracciones obtenidas en los suelos del estudio y los estándares

Fracción	Suelo Montana 2710	Suelo Montana 2711	Suelo 250 m	Suelo 250 m
	pH	pH	pH	pH
H ₂ O	5.77	8.01	7.68	7.72
NaHCO ₃	8.52	8.57	9.28	9.55
NaOH	13.62	13.67	13.41	13.35
HCl	1	1	1	1
HNO ₃	1	1	1	1

3.2.4 Metales en suelos

Hierro

El hierro se recupera en todas las fracciones con excepción del agua. Parece que la adición de bases (sales de sodio) dispersa a los coloides reduciendo su tamaño y permitiendo que pasen el filtro, ya que los óxidos de hierro no son solubles en bicarbonato de sodio. La mayor concentración de hierro se recupera con HNO_3 seguido de la fracción del HCl , lo cual se explica por la presencia de óxidos y sulfuros.

Tabla 3.30 Concentraciones de Fe_{total} en suelos (mg/Kg)

Fracción	771 suelos 250 m.		772 suelos 500m	
	Promedio	σ	Promedio	σ
H_2O	ND		ND	
NaHCO_3	20.6	0.7	16.6	0.22
NaOH	36.9	0.9	36.0	1.07
HCl	8410.2	76.8	6432.8	156
HNO_3	32852.7	548.5	27495.2	450
suma	41320.4		33980.6	
Totales	37407.7		31983.4	
% Recuperación	110.5		106.2	

Tabla 3.31 Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio del fraccionamiento de Fe (mg/Kg) de suelos 771 vs 772

Fracción	"t" ($\alpha=0.05$)		Diferencia estadísticamente significativa	
	calculada	estadística	Si	No
H ₂ O	ND	ND		
NaHCO ₃	7.44	4.30	X	
NaOH	1.00	4.30		X
HCl	19.71	3.18	X	
HNO ₃	12.58	2.78	X	
Totales	2.91	4.30		X

Aluminio

En suelos la diferencia en la concentración de Al total es significativa observándose una cantidad mayor de Al en el suelo 772 que se encuentra más alejado de la presa de jales (Tabla 3.32 y Figura 3.15).

Tabla 3.32 Concentraciones de Al_{total} (mg/Kg) en suelos

Fracción	771 suelos 250 m.		772 suelos 500m	
	Promedio	σ	Promedio	σ
H ₂ O	77.60	43.6	112.6	36.4
NaHCO ₃	648.50	7.34	671.2	0.57
NaOH	628.60	62.1	792.5	61.9
HCl	1950.70	144	2407.3	172.3
HNO ₃	12168.10	526	13836	1233
suma	15473.50		17820	
Totales	15175.10		20993	
% Recuperación	101.97		84.89	

σ .: Desviación estándar

En la fracción de HCl (Tabla 3.33) se presenta una diferencia significativa entre el valor de Al obtenido para el suelo a 250 m que es menor con respecto al de 500 m, lo que sería un indicador de que conforme nos alejamos de la presa de jales se esta concentrando en mayor medida el aluminio formando compuestos con óxidos e hidróxidos.

Tabla 3.33 Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio del fraccionamiento de Al (mg/Kg) de suelos 771 vs 772

Fracción	"t" ($\alpha=0.05$)		Diferencia estadísticamente significativa	
	calculada	estadística	Si	No
H ₂ O	0.87	4.30		X
NaHCO ₃	4.37	12.71		X
NaOH	2.64	4.30		X
HCl	3.52	2.78	X	
HNO ₃	2.16	3.18		X
Totales	2.56	12.71	X	

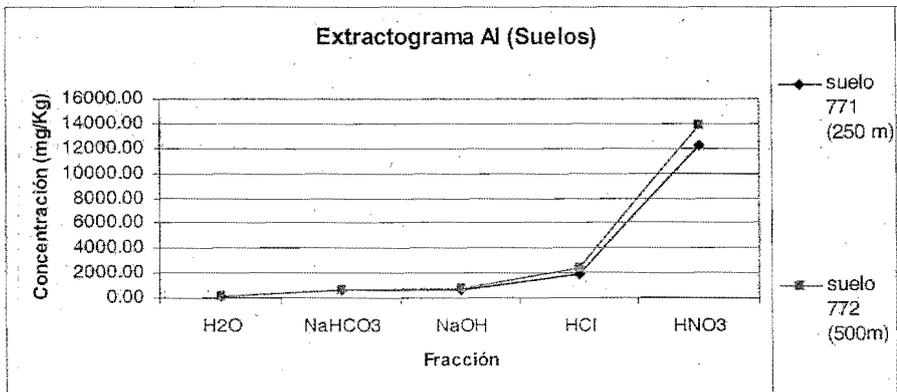


Figura 3.15 Comportamiento de Al en suelos

Cadmio

Las concentraciones de este elemento en suelo son muy bajas y al igual que en la extracción de los jales, se recupera totalmente con HCl (Tabla 3.34 y Figura 3.16)

Tabla 3.34 Concentraciones promedio Cadmio_{total} (mg/Kg) en suelos

Fracción	771 suelos 250 m		772 suelos 500m	
	Promedio	σ	Promedio	σ
H ₂ O	ND		ND	
NaHCO ₃	ND		ND	
NaOH	ND		ND	
HCl	1.90	0.1	0.7	0.12
HNO ₃	ND		ND	
suma	1.90		0.7	
Totales	5.70		3.4	
% Recuperación	33.33		20.59	

σ : Desviación estándar

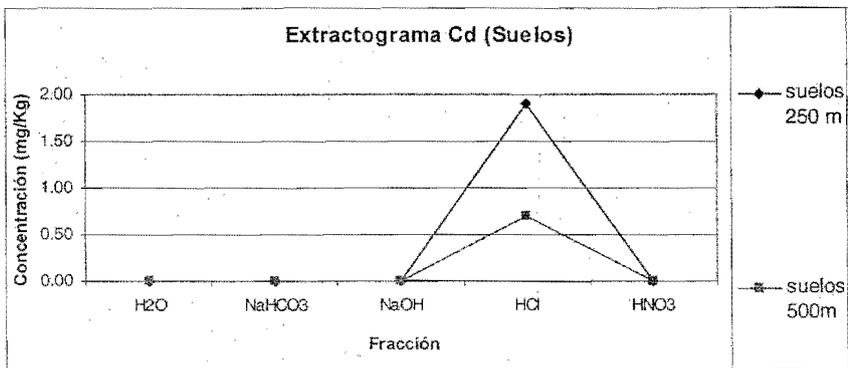


Figura 3.16 Comportamiento de Cd en suelos

Plomo

Las concentraciones de plomo son altas en ambos suelos, aunque como en el caso del As hay más en el suelo cercano a la presa, lo que confirma el transporte eólico de las partículas de jales. El Pb se recupera en las dos fracciones ácidas, especialmente con HNO₃; lo que indica que está poco disponible (Tabla 3.35 y Figura 3.17). Este comportamiento es diferente del observado en jales donde se recupera Pb con bicarbonato de sodio (adsorbido o dispersado).

Tabla 3.35 Concentraciones promedio Plomo_{total} (mg/Kg) en suelos

Fracción	771 suelos 250 m.		772 suelos 500m	
	Promedio	σ	Promedio	σ
H ₂ O	ND		ND	
NaHCO ₃	ND		ND	
NaOH	ND		ND	
HCl	123.80	2.5	55.8	3.5
HNO ₃	251.20	6.85	259.9	5.51
suma	375.00		315.7	
Totales	388.85		327.75	
% Recuperación	96.44		96.32	

Tabla 3.36 Resultados de las pruebas de "t" en valores promedio del fraccionamiento de Pb (mg/Kg) del suelo 771 vs 772

Fracción	"t" ($\alpha=0.05$)		Diferencia estadísticamente significativa	
	calculada	estadística	Si	No
HCl	0.72	4.30		X
HNO ₃	3.26	4.30		X
Totales	6.56	4.30	X	
H ₂ O	*			
NaHCO ₃				
NaOH				

* En la fracción de agua, NaHCO₃ y NaOH no se detectó plomo

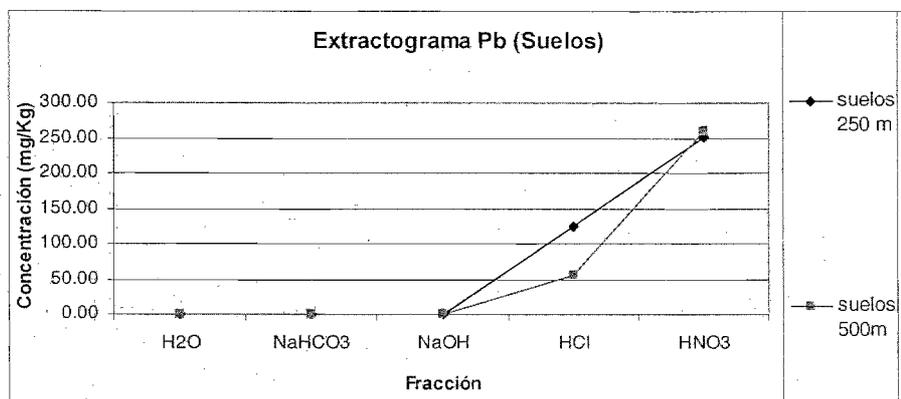


Figura 3.17 Comportamiento de Pb en suelos

Zinc

Este elemento se recupera principalmente en la fracción del HNO₃ seguida por HCl y en muy baja concentración se extrae con bicarbonatos. Parece que tanto en los suelos como en los jales puede haber carbonatos, óxidos, hidróxidos, esferalita y franklinita, ya que todos son solubles en HCl y en ambos casos una buena fracción del zinc total se obtiene con este extractante (Tabla 3.37).

En ambos suelos se observa un aumento en la concentración de Zn presente en la fracción residual (HNO₃), por lo tanto parecería que hay minerales más resistentes al ataque ácido a altas temperaturas y presión (digestión en horno) que los minerales listados en el anterior párrafo; a diferencia de los jales en los cuales la mayor fracción correspondía al HCl (Figura 3.18). En ambos suelos las concentraciones de Zn totales no presentan diferencias significativas (Tabla 3.38).

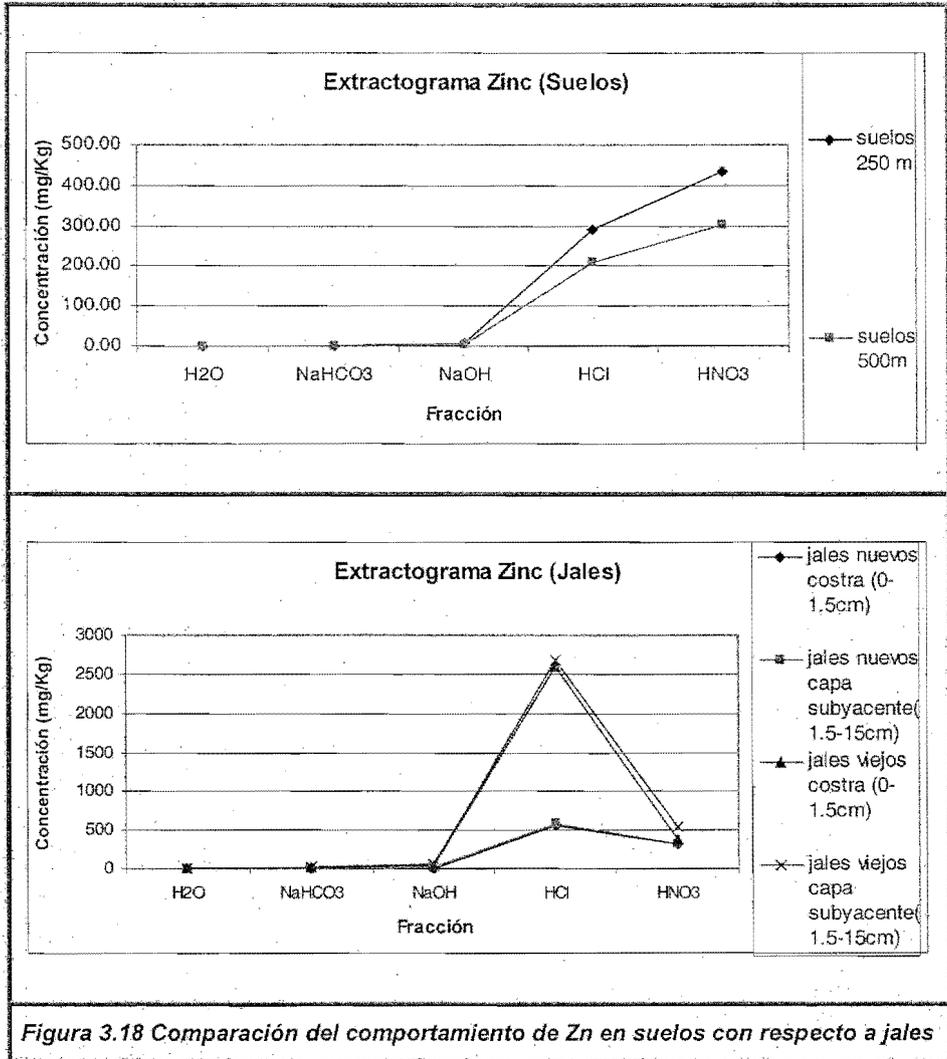
Tabla 3.37 Concentraciones de Zn_{total} (mg/Kg) en suelos

Fracción	771 suelos 250 m		772 suelos 500m	
	Promedio	σ	Promedio	σ
H ₂ O	ND		ND	
NaHCO ₃	ND		ND	
NaOH	7.50	0.48	5.4	0.4
HCl	291.50	36.8	207.6	4.1
HNO ₃	433.70	153	300.7	9.7
suma	732.70		513.7	
Totales	670.20		613	
% Recuperación	109.33		83.80	

σ : Desviación estándar

Tabla 3.38 Resultados de las pruebas de " t " en valores promedio del fraccionamiento de Zn (mg/Kg) de suelos 771 vs 772

Fracción	771 & 772 suelos 250 m & 500m			
	Calculada	Estadística	Si	No
NaHCO ₃	0.55	4.30		X
NaOH	4.61	4.30	X	
HCl	3.92	4.30		X
HNO ₃	1.51	4.30		X
Totales	2.35	4.30		X



Manganeso

El Mn presenta en mismo comportamiento que en los jales Figura 3.19, la mayor cantidad se obtiene en la fracción de HCl (Tabla 3.39)

Tabla 3.39 Concentraciones promedio Manganeso_{total} (mg/Kg) en suelos

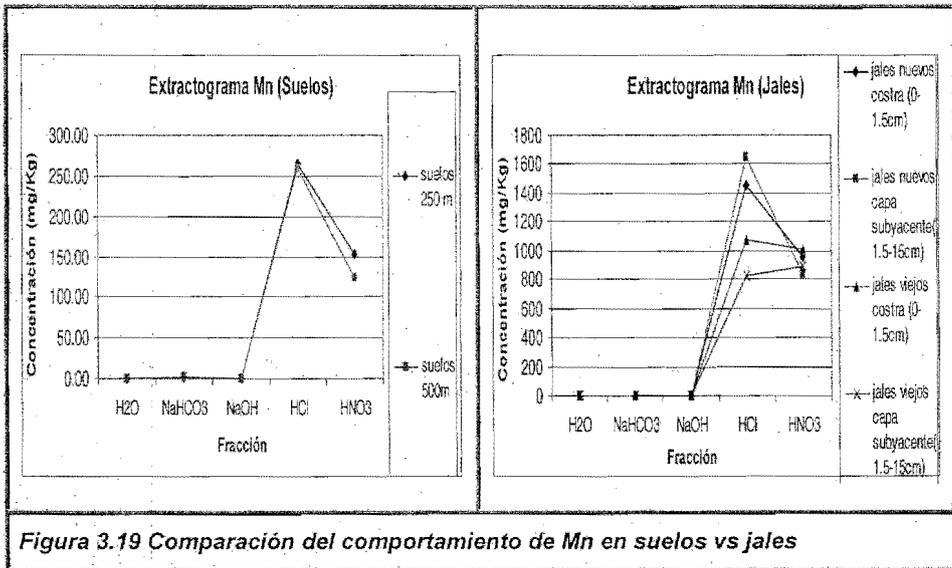
Fracción	771 suelos 250 m.		772 suelos 500m	
	Promedio	σ	Promedio	σ
H ₂ O	ND		ND	
NaHCO ₃	ND		ND	
NaOH	ND		ND	
HCl	265.80	8.65	259.6	3.5
HNO ₃	153.70	10.1	123.4	7.73
suma	419.50		383	
Totales	467.90		457.1	
% Recuperación	89.66		83.79	

σ .: Desviación estándar

Tabla 3.40 Resultados de las pruebas de " t " en valores promedio del fraccionamiento de Mn (mg/Kg) de suelos 771 vs 772

Fracción	" t " ($\alpha=0.05$)		Diferencia estadísticamente significativa	
	calculada	Estadística	Si	No
NaHCO ₃	0.58	12.71		X
NaOH	0.83	4.30		X
HCl	0.51	4.30		X
HNO ₃	10.40	2.78	X	
Totales	0.53	4.30		X

Resultados del fraccionamiento
Metales en suelos



4. CONCLUSIONES

Aspectos analíticos

Estos resultados conforman el primer caso de fraccionamiento de As en jales y suelos de México. Los resultados de As total son confiables ya que presentan la misma tendencia que los obtenidos en los suelos estándar. Los valores recuperados en las diferentes fracciones presentan las mismas tendencias que los referidos por Shiowatana *et al.* (2002).

En este estudio se encontró que el método debe modificarse aumentando el tiempo de centrifugación y utilizando filtros más finos, pues los coloides atraviesan el proceso de filtrado aumentando artificialmente las concentraciones de elementos como Al.

Los resultados de un método de fraccionamiento conforman un apoyo para proponer las posibles especies presentes, medir su disponibilidad relativa en el ambiente e inferir valores de biodisponibilidad.

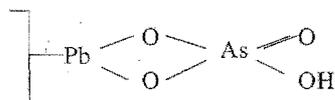
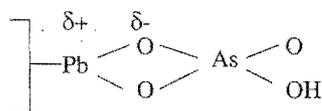
Oxidación de As y formación de compuestos disponibles en la presa de jales

De acuerdo con los resultados de As obtenidos en este estudio podemos inferir que el proceso de oxidación de la arsenopirita se inicia durante el proceso de flotación y en el transporte a la presa, y continúa en la presa de jales a pesar de que las condiciones generales son reductoras; pues los jales nuevos y viejos liberan As en todas las fracciones y no únicamente en la del HNO_3 , como podría esperarse en el caso de que solamente hubiera arsenopirita.

Según continúa el proceso de oxidación y de envejecimiento en la presa, la cantidad de arsenopirita disminuye y la cantidad de arseniatos aumenta

formándose complejos con partículas coloidales. Posiblemente primero se forman complejos de esfera externa que finalmente terminan formando enlaces más fuertes con los metales de la superficie que generalmente son óxidos amorfos, formando complejos de esfera interna. Esto se comprueba al ver que en jales viejos disminuye la fracción residual (HNO_3) que en gran proporción corresponde a la arsenopirita y aumenta la fracción recuperada con NaOH .

En la costra de los jales nuevos se determinó que el As se encuentra adsorbido y disponible pues se recupera hasta en un 12% con NaHCO_3 . Los únicos metales que se recuperan con bicarbonatos son el Pb y el Al (anfóteros). Estos resultados son muy importantes pues permiten plantear la siguiente hipótesis: en un medio básico hay más plomo disponible que hierro, lo que favorece que conforme disminuye el pH (proceso 12, jales nuevos \cong 9 y jales viejos \cong 8), el ión AsO_4^{3-} pase a HAsO_4^{2-} y el Pb(OH)_4^{2-} se transforme a Pb(OH)_2 que precipita y puede formar enlaces de esfera interna con los arseniatos. Los oxi-hidróxidos de Al a un



pH de alrededor de 8 presentan cargas negativas por lo que no pueden unirse a los arseniatos.

Este mecanismo explica los resultados de análisis de difracción de rayos X

informados por Fernández, (2002) respecto a que el As se encontraba formando minerales con el Pb; sin embargo requiere de más investigación.

Hipótesis de dispersión de jales a suelos

La concentración de As disminuye conforme se aleja de la presa de jales lo que confirma el transporte eólico. Además se observa un aumento en la fracción de HNO_3 y una disminución de la concentración en las fracciones fácilmente disponibles H_2O , NaHCO_3 y NaOH respecto a los jales e inclusive entre el suelo a 500 m con respecto al suelo que se localiza a 250 m, lo que conforma un indicador de que esta ocurriendo un proceso de insolubilización; posiblemente se forman soluciones sólidas (minerales secundarios)

La fracción soluble la concentración de plomo medida en moles es de $\log(\text{Pb}) = -9$, valor mucho menor al informado para suelos que es de $\log(\text{Pb}) = -8.5$. lo que indica que tanto en suelos como en jales en agua la disolución de compuestos de plomo es prácticamente nula. Sin embargo, en el caso del As, cambios en el pH y el pe del suelo pueden aumentar la solubilidad.

Aunque se observa que algunos elementos se concentran en la capa más superficial (costra), las diferencias no son estadísticamente significativas, por lo que no se pudo confirmar el que el As se transporta preferencialmente a la superficie por evapotranspiración y que la dispersión eólica es la causa de que el As se haya concentrado respecto al Pb y otros metales en los suelos aledaños a la presa de jales, fenómeno observado por Fernández (2002). Sin embargo, se demostró que el As está parcialmente disponible y puede viajar con la solución a través de los poros contaminando los suelos por erosión hídrica lo que produce la concentración de As respecto al Pb en los sitios donde llegan las filtraciones

Consecuencias ambientales y para la salud

El As se encontró en pequeñas concentraciones en las fracciones más disponibles (soluble y adsorbida) las cuales son móviles y pueden contaminar suelos y cuerpos de agua, aunque se debe considerar que las condiciones de extracción son extremas y no representan las condiciones ambientales que son menos drásticas. Además el As soluble y el de la fracción de bicarbonato posiblemente no solamente contienen iones hidratados sino también coloides insolubles que pasan el filtro de 0.45 μm , y cuyo impacto ambiental y riesgo potencial son menores.

En la zona de estudio y en general, en los alrededores de las presas de jales, se debe evitar la erosión mediante la siembra de plantas. En los sitios donde se produzcan filtraciones deben controlarse y de ser posible tratarse.

Para los estudios de riesgo por contaminación de suelos es importante considerar las especies formadas por los EPT y la concentración del contaminante en la fase acuosa y no basarse únicamente en el valor total del elemento.

BIBLIOGRAFÍA

- Adamo P., S. Dudka, M.J. Wilson, W. J. Mchardy., 2002 Distribution of trace elements in soils from the Sudbury Smelting Area (Ontario, Canada), Water, Air and Soil Pollution, Vol. 137.
- Aggett J., O'Brien G. A., 1985. Detailed model for the mobility of arsenic in lacustrine sediments based on measurements in Lake Okakuri. *Environmental Science and Technology*. Vol. 19, pp. 231-238.
- Armienta H., M.A., Castillo R., R. y Villaseñor, G. (1993). Estudio de reconocimiento de la contaminación por arsénico en la zona de Zimapán, Hidalgo. Inst. de Geofísica, UNAM. México.
- Babor, J.A. y J. Ibarz. 1964. Química General Moderna. 7ª. Ed. Editorial Marín. España. p. 686.
- Bhumbla, D.K. y R.F. Keefer. 1994. Arsenic mobilization and bioavailability in soils. Cap. 3. In: *Arsenic in Environment. Part I. Cycling and Characterization*. Jerome O. Nriagu (ed.) John Wiley & Sons. pp.51-82.
- Boyle R. W. and Jonasson I. R., 1973. The geochemistry of arsenic and its use as an indicator in Geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor.* 2, 251-296.
- Bowell R. J. 1994. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Elsevier Science., Applied Chemistry*. Vol. 9, pp. 274-286. Bowell R., Morley N., Din V., Arsenic Especiación in soil porewaters from the Ashanti Mine, Ghana. *Applied Geochemistry*. Vol. 9, pp. 15-22, 1994.
- Carbonell B. A. A., Burió F., Valero D., López E., Martínez R. D. Y Martínez S. F. (1999). Arsenic Toxicity and Accumulation in Turnip As Affected by Arsenics Chemical Speciation. *J.Agric. Food Chem*, Vol 47, pp 2288-2294.
- Chang S. C., and Jackson M. L., 1957. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Science*, Vol. 84, pp 133-144.
- Craig, P.J. 1986. Organometallic compounds in the environment. Principles and Reactions, P. J. Craig (Ed.) John Wiley & Sons. Great Britain. pp. 199-228.
- Cullen, W.R. y K.J. Reimer. 1989. Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* 89: 713-764
- Davis, A. y D. Rosalen. 1996. Mineralogic constraints on the bioavailability of arsenic in smelter impacted soils. *Environ, Sci. Technol.* 30 (2): 392.
- EPA. 1985. Ambient water quality criteria for arsenic-1984. Washington D.C.
- Fergusson, J.E., 1990. The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Pergamon Press Great Britain, p. 614.
- Fernández L. M.P. 2002. Especiación de arsénico y su relación con la actividad enzimática (deshidrogenasas) en los suelos de las inmediaciones de una presa de jales en el estado de Zacatecas. Tesis Maestría. Facultad de Ciencias. UNAM.
- Frisco. 1998. Información acerca de los datos de producción de la Mina en Zacatecas. Documento interno inédito. México.

- Frost R. R. and Griffin R. A. : 1977, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 53
- Fuerstenau M.C.; Millar J.D.; Kuhn M.C. , 1985. Chemistry of flotation, Society of mining Engineers. New York.
- Galvão, L.A.C. y Corey, G. 1987. Arsénico. Serie Vigilancia 3. Organización Panamericana de la Salud. Organización Mundial de la Salud.
- Geiszinger, A., W. Goessler, D. Kuehnelt, K. Francesconi, and W. Kosmus. 1998. Determination of arsenic compounds in earthworms. *Environmental Sci. & Technol.* 32 (15): 2238-2243.
- Gruebel K. A., Davis J.A. and Leckie J.O., 1988. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 390.
- Gutiérrez M. y P. Macías. 1999. Sistemas integrales de valoración de desechos. *Revista Panorama Ambiental. AIDIS-Puerto Rico* 4(1): 21-27.
- Gutiérrez M. y J.E. Santos. 1999. Impacto ambiental en el entorno de un depósito de lales: un enfoque general. *Geotecnia y Manejo de Residuos Mineros. Sociedad Mexicana de Mecánica de Suelos, A.C.* pp. 51-63.
- Gutiérrez M.E. y Turrent M. M. 1995. Los residuos en la minería mexicana. In: Residuos Peligrosos en México. Taller para el Desarrollo Sustentable. Ed. Garfias y Ayala, F. y J. Luis Barajas Weber. SEMARNAP, INE. pp. 37-47..
- Gómez A J., Sánchez D., Morales E. 2000. Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. *Elsevier Science*.
- Haswell S. J., O'Neil P. and Bancroft K. C. , 1985. Arsenic speciation in soil mine waters from mineralized and unmineralized areas of south-west England, *Talanta* 32, 69-72.
- Holm, T.R. , M.A. Anderson, D.G. Iverson, and R.W.S. Stanforth. 1979. Heterogeneous interactions of arsenic in aquatic systems. *ACS Symposium Series* 93: 711-736.
- Howard, P.J.A. 1972. Problems in the estimation of biological activity in soil. *Oikos* 23: 235-240.
- Hughes, M.K., N.W. Lepp, and D.A. Phipps, 1980. Aerial heavy metal pollution and terrestrial ecosystems. In: A. Macfayden (ed.) *Advances in Ecological Research*. Vol. 11, Acad. Press, London. pp. 217-327.
- INE-SEDESOL. Residuos peligrosos en el mundo y en México. Serie Monografías No. 3. Secretaría de Desarrollo Social, México 1993.
- Jacobs L. W., Syers J. L., and Walker T. W. 1970. Arsenic sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34. 750-754.
- Johnson L. R. and Hiltbold A. E. : 1969. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 33, 279
- Juillot F. 1999. Remobilization of arsenic from buried wastes at an industrial site: mineralogical and geochemical control. *Applied Geochemistry. Elsevier Science*. Vol.14.

- Kabata-Pendias, A. y Pendias, H., 1984. Trace elements in soils and plants. CRC. U.S.A.
- Kabala C. y Singh B., 2001. Fractionation and Mobility of Copper, Lead, and Zinc in Soil Profiles in the Vicinity of a Copper Smelter. *J. Environ. Qual.* 30: 485-492.
- Keon N., Swartz C., Brabander D., Harvey C., Hemond H., 2001 Validation of arsenic Sequential Extraction Method for Evaluating Mobility in Sediments. *Enviromental science and technology*, Vol. 35, No. 13.
- Kheboian C., Bauer C., 1987. *Analltical Chem.* Vol 57, pp 1417-1423.
- LAFQA, 2001. Diagnóstico Ambiental de la Planta de Cobre, San Luis Potosí (Primera etapa)- Informe Técnico. Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente, UNAM. 117 p.
- LAFQA 2002, Grupo México. Industrial Minera. Diagnóstico Ambiental de la Planta de Cobre, San Luis Potosí, con la colaboración de Consultoría del Medio ambiente, SC.
- Le X.C. y Mingsheng Ma. 1997. Speciation of arsenic compounds by using ion-pair chromatography whit atomic spectrometry detection. *Journal of Chromatography*. Elsevier Science. Vol. 764.
- Lead J.R. Hamilton J., Davidson W. 1998. The effect of sequential extraction of suspended particulate matter on trace metal sorption and microbial cell stability. *Elsevier. Science* 209, 193-199.
- Lindsay, W.L., 1979. Chemical equilibria in soils. John Wiley, New York. U.S.A. pp. 50-54, 78, 204, 238-297.
- Louis d' Hainaut. Cálculo de incertidumbres en las medidas. Editorial Trillas, México D.F. p 182-185.
- Lombi E., Sletten R., Wenzel W. 2000. Sequentially extracted arsenic from different size fractions of contaminated soils. *Water, Air and Soil Pollution*. Vol. 124: 319-332. Mac Laren R. G. Fractionation and Distribution of Arsenic in Soils Contaminated by Cattle Dip. *J. Enviromental. Qual.* Vol. 27, March- April, 1998.
- Maeda S., Ohki A., Saikoji S., and Naka K.: 1992, *Separation Sci. Technol* 227, 681.
- Masscheleyn P.; Delaune R., Patrick W., 1991 Effect of Redox Potential and pH on Arsenic Speciation and Solubility in a Contaminated Soil, *Environ. Sci. Techol.*, Vol. 25.
- Misra S. G. and Tiwari R. C. : 1963, *Soil Sci. Plant Nutrient.* 9, 10.
- Moffett, J. 1988. The determination of arsenic in non-silicate geological ore samples using a vapor generation accessory. *Varian. AA-78*: 4p.
- Morgan J. J. y Stamm W. 1996 Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. 3rd Edition. John Wiley & Sons.
- National Academy of Sciences (NAS). 1977. Arsenic. NAS, Washington, D.C. Citado en Nriagu, J.O. 1994. Arsenic in Environment. Part II. Human Health and Ecosystem effects. Jerome O. Nriagu (ed.) John Wiley & Sons. 430 pp.
- Nriagu, J.O., y Azcue, J.M., 1990. Environmental sources of arsenic in food. *Adv. Environ. Sci. Technol.* 23:103-127.

Onken B. M. y L. R. Hossner., 1996 Determinación of Arsenic Species in Soil Solution under Flooded Conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60.

Onken, B.M. y R. Hossner. 1995. Plant uptake and determination of arsenic species in soil solution under flooded conditions. *J. Environ. Qual.* 24: 373-381.

Pérez B. – Cid, Lavilla I., Bendicho C.; 1999. Application of microwave extraction for partitioning of heavy metals in sewage sludge., *Elsevier Science* 378.

Pershagen et al., 1981 The carcinogenicity of arsenic. *Environ Health Perspectives* 40:93-100. Review.

Peterson M. L. and Carpenter R., 1983 Biogeochemical processes effecting arsenic species in an intermittently anoxic fiord. *Mar Chem.* Vol. 12, pp. 295-231.

Rauret y López –Sánchez. New Sediment and Soil CRMs for Extractable Trace Metal Content. *J. Environ. Anal. Chem.*, Vol. 79(1), pp. 81-85.

Reimer K. J. and Thompson J. A. J., 1988 Arsenic speciation in marine interstitial water. The occurrence of organoarsenicals. *Biogeochem.* 6, 211-237.

Rodie, A., J.J. P. Gerits, y J.M. Azcue, 1995. Biochemical Pathways of arsenic in lakes. *Environ. Rev.* 3: 304-317.

Rosen, B.P. 1999. Families of arsenic transporters. *Trends in Biochemical Sciences.* 7(5): 207-212.

Ripley, E.A.; R.E., Redmann, y A.A.Crowder. 1996. Environmental Effects of Mining. St. Lucie Press. Flo. USA. pp 356.

Sadiq, M. 1997. Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air, and Soil Pollution* 93: 117-136.

Sadiq, M., T.H. Zaidi, y A.A. Mian. 1983. Environmental behavior of arsenic in soils. Theoretical. *Water, Air and Soil Pollution.* 20: 369-377.

Sánchez- Crispin., A., 1997. Distribución y evolución de la producción minera en las zonas áridas de México: una perspectiva geográfico-económica. *Geografía y Desarrollo.* IGG. Núm. 15. pp. 127-148.

Sanders J. G., 1979 Microbial role in the dimethylation and oxidation of methylated arsenicals in seawater. *Chemosphere*, 8, 135-137.

Sedue "Evaluación de la Problemática de San Francisco del Oro". Informe elaborado para la Dirección General de Prevención y Control de la Contaminación, 25 páginas.

SEMIP. 1991. Monografía Geológico-Minera del Estado de Zacatecas. Consejo de Recursos Minerales. Secretaría de Energía, Minas e Industria. Paraestatal Subsecretaría de Minas e Industria Básica. Publicación 22. 154p.

Serife T.; Senol K., Latif E., 1999. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Elsevier Science.* 413: 33-40.

Shiowatana J., 2001. A flow system for determination of metal speciation in soil by sequential extraction. Elsevier Science.

Shiowatana J., MacLaren R., Chanmekha N., Samphao A., 2001. Fractionation of Arsenic by a Continuous – Flow Sequential Extraction Method. *J. Environ. Qual.* 30: 1940-1949.

Stryer, L. 1995. Bioquímica. 4ª. Ed. Ed. Reverté, S.A. Barcelona, España. Tomos I y II.

Suzuki, Y., Y. Suzuki, N. Fujii, y T. Mouri. 1974. Environmental contamination by arsenic around a smelter. *Shikoku Igaku Zasshi* 30(3): 213-118. In: Arsenic in Environment. Part I. Cycling and Characterization. Jerome O. Nriagu (ed.) John Wiley & Sons.

Tamaki, S. y W.T. Frankenberger Jr. 1992. Environmental biogeochemistry of arsenic. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology.* 124: 79-110.

Tokunaga T, K. Lipton S., Benson S., Yee A., Oldfather J., Duckart E., Johannis P., Halvorsen K., 1991. Soil selenium fractionation, depth profiles and time trends in a vegetated site at Kesterson reservoir. *Water, Air and Soil Pollution.*

US Dep. Health & Human Services, 1998. Toxicological Profile for Arsenic (Update). Draft for Public Comment. Comment period Ends: February 22, 1999. Contract No. 205-93-0606. Atlanta, Georgia. USA.

Varian. 1989. Flame Atomic Spectrometry. Analytical methods. Publication No. 85-100009-00. Varian Australia Pty Ltd. Australia. 146 pp.

Varian. 1996. Vapor Generation Accessory VGA-77. Operation Manual. Publication No. 85-101047-00. Varian Australia Pty Ltd. Australia. 53 pp.

Wauchope R. D. 1975. Translocation and Phytotoxicity of Arsenic in Plants in Lederer, W. H. and Fensterheim, R. J. (eds), Arsenic. Van Nostrand Reinhold Company, New York, pp. 348-375.

Wood J. M.: 1974 *Sci.* 183, 1049.

Woolson, E.A. 1983. Topics in Environmental Health: Biological and Environmental Effects of Arsenic. B.A. Fowler (Ed.). Elsevier. Amsterdam. Vol. 6, p. 51.

Woolson, E.A. 1977. Generation of alkylarsines from soils. *Weed Science* 25:412- 416.

Xu H., Allard B. and Grimvall A. Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. *Wat. Air Soil Pollut.* 57-58, pp. 269-278. 1991.

Yan-Chu, H. 1994. Arsenic Distribution in soils. Cap. 2. In: Arsenic in Environment. Part I. Cycling and Characterization. Jerome O. Nriagu (Ed.) John Wiley & Sons. pp.17-49

APÉNDICE**Materiales y métodos*****Extracción secuencial***

Material y reactivos:

Balanza semianalítica marca Sartorius modelo 1416MP8 (precisión 0.01 g)

Agitador mecánico marca Eberbach (240 rpm).

Espátula

Charolas para pesar

Matraces volumétricos de 100, 250 y 500 mL

Probeta 50 mL

Agua ultrapura

NaHCO₃

NaOH

HCl concentrado

HNO₃ concentrado

NOTA: Todos los reactivos son marca Baker grado reactivo.

El agua nanopura se obtiene del purificador marca Barnstead, modelo NANOpure (18.3 MΩ-cm)

Preparación de extractantes:

Extractante 1. H₂O Ultrapura.- El agua ultrapura (nanopura) se obtiene del purificador marca Barnstead, modelo NANOpure (18.3 MΩ-cm).

Extractante 2. NaHCO₃ 0.5 M. Pesar 42 g de NaHCO₃ en una balanza analítica, colocar en un matraz volumétrico de 1000 mL que contenga un poco de agua, agitar hasta disolver, llevar al aforo con agua ultrapura y mezclar.

Extractante 3. NaOH 0.1 M. Pesar 4.048 g de lentejas de NaOH en una balanza analítica, colocarlas en un matraz volumétrico de 1000 mL que tenga un poco de agua ultrapura, agitar hasta disolver las lentejas; llevar al aforo con agua ultrapura.

Extractante 4. HCl 1 M. Tomar 83.7 mL de HCl con Dispensette, verter en un matraz aforado de 1000 mL que contenga un poco de agua ultrapura, llevar al aforo mezclar.

Residual. HNO₃ concentrado

FRACCIONAMIENTO

Paso 1. (Fracción soluble en agua).

Pesar la muestra en estudio (1.00 g) suspender en 30 mL de agua ultrapura en un tubo de centrifuga y agitar a 250 rpm durante 16 horas. a 3000 rpm por 30 minutos, filtrar la solución sobrenadante. Guardar la solución en refrigeración para su posterior análisis.

Paso 2. (Fracción soluble en Bicarbonato de Sodio).

Lavar el residuo sólido del paso 1 con 30 mL de agua ultrapura y centrifugar por 30 min. a 3000 rpm, descartar el agua de lavado por decantación. Resuspender el residuo en 30 mL de NaHCO_3 (0.5 M) y agitar a 250 rpm durante 16 horas. Centrifugar la suspensión como en el paso 1, filtrar y guardar la solución en refrigeración para su posterior análisis.

Paso 3. (Fracción soluble en Hidróxido de sodio).

Lavar el residuo sólido del paso 2 con 30 mL de agua ultrapura y centrifugar por 30 min. a 3000 rpm, descartar el agua de lavado por decantación. Resuspender el residuo en 30 mL de NaOH (0.1 M) y agitar a 250 rpm durante por 16 h. Centrifugar la suspensión como en el paso 1, filtrar y guardar la solución en refrigeración para su posterior análisis.

Paso 4. (Fracción soluble en Ácido clorhídrico).

Lavar el residuo sólido del paso 3 con 30 mL de agua ultrapura, y centrifugar por 30 min. a 3000 rpm, descartar el agua de lavado por decantación. Resuspender el residuo en 30 mL de HCl (1M) y agitar a 250 rpm durante por 16 h. Centrifugar la suspensión como en el paso 1, filtrar y guardar la solución en refrigeración para su posterior análisis. Lavar el residuo sólido con 30 mL de agua ultrapura y centrifugar por 30 min. a 3000 rpm, descartar el agua de lavado por decantación. Secar el residuo sólido a temperatura ambiente.

Paso 5 (arsénico residual).

Moler en un mortero de ágata el suelo residual del paso 4, se pesa y se somete al proceso de digestión usando HNO_3 (Método EPA 3051). Guardar los digeridos en refrigeración para su posterior análisis.

Notas.

Es importante asegurarse de cerrar correctamente los tubos de centrifuga, en caso necesario utilizar cinta teflón para sellar.

Es necesario utilizar un filtro de 0.45 μm .

Se aumentó el tiempo de centrifugado a 30 min. para lograr una adecuada sedimentación.

Determinación de pH en relación 1:30 suelo-extractante

Material y reactivos:

Potenciómetro Accumet modelo 10.

Frascos de plástico de polietileno con tapa de plástico de 30 y 50 mL

Agua destilada

Piseta

Medir los valores del pH. Lavar el electrodo después de cada lectura. Calibrar cada 15 muestras.

Guardar los frascos con la muestra para la determinación de la conductividad eléctrica.

Digestión de suelos y jales para la determinación de EPT totales.

Equipo y reactivos:

Balanza analítica marca Sartorius modelo 1416MP8

Horno de microondas marca CEM; modelo Mars X (907600) No. serie xM1249.

HNO₃ concentrado.

Agua ultrapura

Charolas para pesar.

Espátula

Vasos de teflón.

Pipetas de 5 y 10 mL.

Matraces volumétricos de 50 mL.

Propipeta.

Botes de polietileno de 50 mL.

Filtros Whatman No. 45 y filtros de tamaño de poro 0.45 µm marca Millipore.

Embudos.

Piseta.

Micro pipetas Marca BRAND, modelo Transferpette de los siguientes volúmenes: 0.5-5 mL, 100-1000 µL y 25-250 µL.

NOTA: Todos los reactivos son marca Baker grado reactivo.

El agua ultrapura se obtiene del purificador marca Barnstead, modelo NANOpure (18.3 MΩ-cm)

Procedimiento:

Pesar 1 g de muestra para determinación de EPT totales y pesar la muestra residual en el caso de la determinación de EPT residuales de la extracción. Colocar la muestra en un vaso de teflón para horno de microondas. Adicionar 10 mL de HNO₃.

Cerrar los vasos y colocarlos en el horno de microondas.

Programar el horno de microondas a una temperatura Método EPA 3051 Etapa 1: potencia máxima 1200 W, 100%, Rampa 00:00 300 psi, Control 160°C

mantener 5 min. Etapa 2: Max 1200 W, 100%, rampa de temperatura 05:00, 300 psi, control 175°C, mantener 04:30.

Dejar enfriar y filtrar.

Transferir el filtrado a matraces volumétricos de 50 mL.

Guardar en recipientes de polietileno y refrigerar hasta su determinación.

Determinación de EPT

Los EPT se determinaron siguiendo el método EPA 7000. La cuantificación se realizó en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA) Varian modelo SpectrAA-110, equipado con una cabeza de quemador universal de 10 cm, con las siguientes condiciones (Tabla 3.41)

Tabla 3.41 Parámetros para la determinación de EPT

Elemento.	Longitud de onda (nm).	LD (ppm)	LC (ppm)	Ancho de ventana	Tipo de flama.
Al	309.3	30	150	0.5	N ₂ O-acetileno
Cd	228.8	0.005	0.05	0.5	aire-acetileno.
Zn	213.9	0.005	0.05	1	aire-acetileno
Pb	283.3	0.1	1	0.5	aire-acetileno.
Mn	279.5	0.04	0.1	0.2	aire-acetileno.
Fe	248.3	0.05	0.5	0.2	aire-acetileno.
Fe	392	2.5	25	0.2	aire-acetileno.

LD. Límite de detección. Concentración mínima del analito o valor de la propiedad que puede ser detectada con confianza por un método. 10 veces la media del blanco + 3 veces la desviación estándar.

LC. Límite de cuantificación. Concentración mínima de analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión de repetibilidad. Media de la concentración del blanco + 5S, 6S ó 10S

Determinación de As

Pretratamiento de estándares y muestra (Moffett, 1988)

Reactivos:

Estandar certificado de As de 1000 mg/L marca AccuStandard.

Ácido clorhídrico concentrado (HCl).

Ioduro de potasio (KI) al 10%.

Clorhidrato de hidroxilamina (NH₂OH.HCl) al 20%.

Agua nanopura

Procedimiento para el pretratamiento de muestras:

Transferir una alícuota de la muestra (a temperatura ambiente) en matraces volumétricos de 25 mL,

Agregar 2 mL de HCl concentrado, 2.5 mL de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ al 20%, 2.5 mL de KI al 10%.

Aforar con agua ultrapura.

Dejar a temperatura ambiente durante 1 hora antes de proceder a la determinación de las concentraciones de As en el EAA.

Procedimiento para la preparación y pretratamiento de estándares:

A partir de un estandar certificado de As marca AccuStandard de 1000 mg/L, preparar un estándar de As de 1000 mg/L, con el cual, se preparan los estándares de trabajo: adicionar el volumen necesario en matraces volumétricos de 50 mL para obtener estándares de As de 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 20, 25 y 30 mg/L y un blanco.

Agregar a cada matraz: 4 mL de HCl concentrado, 5 mL de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ al 20% y 5 mL de KI al 10%.

Aforar con agua ultrapura.

Dejar a temperatura ambiente durante 1 hora antes de proceder a determinar la curva de calibración en el equipo EAA.

Determinación de arsénico total en el EAA-generador de hidruros

Equipo y material:

Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA) Varian modelo SpectrAA-110, equipado con una cabeza de quemador universal de 10 cm, flama aire-acetileno.

Generador de hidruros modelo Varian VGA-77.

Impresora Epson FX-870 conectada al EAA.

Celda de cuarzo abierta por los dos extremos (170 mm de longitud y 13 mm de diámetro y un angostamiento en la parte central de 60 mm de longitud y 6 mm de diámetro).

Lámpara de cátodo hueco de As marca Varian.

Gases: aire comprimido y filtrado, acetileno y nitrógeno con reguladores apropiados.

Campana extractora de gases.

Reactivos:

Boro hidruro de sodio (NaBH_4) al 0.6%, diluido en 10 mL de solución acuosa de NaOH al 5%.

Hidróxido de sodio (NaOH) al 5% diluido en agua ultrapura (10 mL) .

Ácido clorhídrico (HCl) 50%.

Agua deionizada.

Tabla 3.42 Parámetros instrumentales para la determinación de arsénico

EAA	
Componente operativo	Parámetros
Fuente de luz	Lámpara de As de cátodo hueco
Corriente de la lámpara	10mA
Longitud de onda	193.7 nm
Ancho de ventana	0.5 nm
Corrector de fondo	Prendido
Control de señal	altura del pico
Tiempo de lectura del pico	3 segundos
Número de lecturas	5
Modo de operación	Absorbancia
Tasa de flujo de gas	
Aire	10 L/min.
Acetileno	1.5 L/min.
Generador de Hidruros	
Componente operativo	Parámetros
Gas acarreador	N_2
Presión del gas	3.5 psi
Canal reductor	NaBH_4 (0.6% en NaOH 0.5%)
Canal ácido	HCl (8M)
Volumen canal ácido y reductor	1 mL/min.
Volumen de la muestra	7-8 mL/min.

El límite de detección del método es de 0.6 $\mu\text{g/L}$ y el intervalo de trabajo es de 2.5-30 $\mu\text{g/L}$.